

I. *Untersuchung über die strahlende Wärme;*  
*von H. Knoblauch.*

Zweite Abhandlung.

III. Ueber das Wärmeausstrahlungsvermögen  
 der Körper.

Bekanntlich strahlen verschiedene Substanzen die Wärme bei gleicher Temperatur in ungleichem Grade aus <sup>1)</sup>, und dieß Vermögen ist bei einer und derselben 1) von der Beschaffenheit ihrer Oberfläche <sup>2)</sup>, 2) von ihrer Dicke abhängig <sup>3)</sup>.

1) (P. v. Musschenbroek: *Introd. ad philos. natur.* 1762. T. II, p. 649.) — Richmann: *Nova Comment. Petrop.*, T. IV. — Rumford: *Mémoire sur la chaleur.* Deutsche Uebers., S. 76, 85, 102 bis 111, 125 bis 131, 159 bis 183, 196, 203 sqq., 315 bis 333. — Gilbert's Annal., Bd. 17, S. 37 bis 40, 218, 219. — Leslie: *An experim. inq. into the nat. and propag. of heat* 1804, p. 6 bis 17, 18, 76 bis 80, 93, 94, 109 bis 111, 268, 274, 315, 332, 334, 338. — Senebier: *Mém. de l'Acad. de Turin. Ann. XIII* (1805). — Boeckmann: *Versuche über die Wärmeleitung verschiedener Körper.* Karlsruhe 1812. — A. v. Humboldt: *Reise in den Aequinoctial-Gegenden des neuen Continents in den Jahren 1799 bis 1804.* Stuttg. u. Tübing. 1815 bis 1826. Th. 4, S. 25. — Tredgold: *Grundsätze der Dampfheizung u. s. w.; übersetzt von Kühn.* Leipz. 1826. S. 32. R. W. Fox: *Diese Annalen*, Bd. 15, S. 270. — Starck, s. S. 230. — Henry Hudson: *Lond. and Edinb. Phil. Magaz. Third ser.* 1835. Vol. VII, p. 297. — Bache, s. S. 230. — Melloni: *Diese Annal.*, Bd. 35, S. 572; Bd. 39, S. 561. — F. de la Provostaye und P. Desains: *Diese Annal.* Bd. 69, S. 388, 389.

2) Leslie: *An exper. inq. etc.*, p. 81, 82, 385. — Melloni: *Diese Annal.*, Bd. 45, S. 57 bis 64.

3) Rumford: *Mémoires sur la chaleur.* Deutsche Uebers., S. 85 sqq., 125 sqq., 326. — Gilb. Ann. Bd. 17, S. 40. — Leslie: *An exper.* Poggendorff's Annal. Bd. LXX.

1. Wenngleich schon Leslie <sup>1)</sup> die Ansicht aussprach, daß die Härte der Körper auf ihr Ausstrahlungsvermögen von Einfluß sey, so hat doch Melloni <sup>2)</sup> zuerst nachzuweisen gesucht, daß die Veränderungen, welche die Ausstrahlung eines und desselben Körpers durch Ritzen seiner Oberfläche erleidet, nur den Modificationen seiner Härte <sup>3)</sup> an den betreffenden Stellen zuzuschreiben seyen.

Er erhielt durch Ausstrahlung

einer gehämmerten und polirten Silberplatte	10°,0
einer gehämmerten und geritzten Silberplatte	18°,0
einer gegossenen und polirten Silberplatte	13°,7
einer gegossenen und geritzten Silberplatte	11°,3

Ablenkung am Thermomultiplicator, und fand, daß bei Agat, Elfenbein und Marmor der Grad der Rauheit keine Veränderung der Ausstrahlung herbeiführe, eine Bemerkung, welche Leslie <sup>4)</sup> bereits am Glase, Papier und Ruß gemacht hatte. Melloni zog daraus den Schluß, daß die Wärme stets in höherem Grade ausgesandt werde, wenn das Ritzen weichere Stellen der ausstrahlenden Substanz aufdecke; in geringerem Grade, wenn es eine Verdichtung derselben bewirke, daß aber keine Aenderung in dieser Beziehung einträte, wenn die Härte und Elasticität der Oberfläche durch das Ritzen nicht modificirt würden.

*inq. etc.*, p. 87, 88, 336. — Depretz. 1817. *Annal. de chim. et de phys.*, VI, 184, 188, 189, 192 bis 194. — Bache: *Sillim. Americ. Journ.*, T. XXX, p. 16. — Melloni: *Diese Annal.*, Bd. 52, S. 580; Bd. 65, 101 bis 115.

1) *An exper. inq. etc.*, p. 90, 91.

2) S. 337, Note 2.

3) Die Vergrößerung der Oberfläche konnte in diesem Falle keinen Einfluß auf die Wärmestrahlung ausüben, da die ausgesandte Wärmemenge — dem von Lambert (*Pyrometrie*, S. 197) aufgestellten und von Leslie (*An experim. inq. etc.*, p. 65, 67, 69, 70, 71, 84) empirisch erwiesenen Satze gemäß — dem Sinus der Neigung der erhitzten Fläche proportional ist.

4) *An experim. inq. etc.*, p. 81, 335.

Um mich von der Richtigkeit dieses interessanten Gesetzes, welches bisher nicht weiter untersucht worden ist, zu überzeugen, stellte ich folgende Versuche an:

Ich liefs zuerst jede Seite eines Leslie'schen Würfels von 8 Centimeter Seite, der aus *zwei gegossenen* und *zwei gewalzten Bleiplatten* bestand, und durch siedendes Wasser auf  $80^{\circ}$  R. erhalten wurde, gegen die Thermosäule ausstrahlen, welche sich in constanter Entfernung von den erhitzten Flächen befand. — Die Oberflächen der beiden Paare waren zu verschieden, als dafs dieser Versuch schon einen Schlufs auf den Zusammenhang der Ausstrahlung mit der Härte und Dichtigkeit gestattet hätte. Es war nicht einmal möglich den zusammengehörigen Bleiplatten eine so gleichmäfsige Oberfläche zu geben, dafs man durch ihre Ausstrahlung dieselbe Ablenkung am Thermomultiplicator erhalten hätte. Bei einer gewissen Entfernung der erhitzten Flächen von der Säule bewirkte die Strahlung der einen gegossenen Platte eine Abweichung der Galvanometernadel auf  $48^{\circ},25$ , die der andern auf  $49^{\circ}$ , und die Ausstrahlung der einen gewalzten Platte eine Ablenkung von  $51^{\circ}$ , die der zweiten von  $50^{\circ},5$ .

Es war anzunehmen, dafs das Blei an der Stelle der glänzenden Furchen, welche der Strich eines stählernen Instruments auf ihm erzeugt, verdichtet würde. Dem Melloni'schen Satze gemäfs, mufste also das Ritzen die Ausstrahlung der Bleiflächen vermindern, und zwar bei den gegossenen in höherem Grade, als bei den gewalzten.

Die Erfahrung hat dies bestätigt.

Ritzte man diejenige der *gegossenen* Platten, welche die höhere Ablenkung von  $49^{\circ}$  hervorgebracht hatte, so wurde ihr Ausstrahlungsvermögen dergestalt geschwächt, dafs es dem der andern, weniger gut ausstrahlenden Fläche gleich wurde. Beide bewirkten jetzt — bei gleicher Entfernung vom Thermoskop eine Abweichung der Nadel von  $48^{\circ},25$ . — Versah man die der Länge nach geritzte Bleiplatte mit Querstreifen, so wurde ihre Ausstrahlung noch

geringer. Sie lenkte, bei derselben Stellung gegen die Säule, die Multiplicatornadel nur um  $47^{\circ},25$  ab.

Von den *gewalzten* Platten wurde diejenige geritzt, welcher die Ablenkung von  $50^{\circ},5$  angehörte. Auch hier verminderte sich die Ausstrahlung. Denn sie liefs die Nadel darauf nur bis  $48^{\circ},5$  abweichen. Wurde die Fläche in doppeltem Sinne geritzt, so erhöhte sich das Ausstrahlungsvermögen in dem Grade, um eine Ablenkung von  $49^{\circ},75$  hervorzubringen; was davon herrühren konnte, dafs das Blei

Gegossene Bleiplatten von $80^{\circ}$ R.	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.
	glatt.	glatt.	wie vorher, aber der Säule näher.		glatt.	geritzt.	wie vorher, aber der Säule näher.	
Ablenkung durch directe Strahlung	34,62	34,87	<b>48,25</b>	<b>49,00</b>	41,00	41,00	<b>48,25</b>	<b>48,25</b>

Gewalzte Bleiplatten von $80^{\circ}$ R.	1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	1.
	glatt.	glatt.	wie vorher, aber Säule näher.		glatt.	geritzt.	wie vorher, aber der Säule näher.	
Ablenkung durch directe Strahlung	35,25	34,62	<b>51,00</b>	<b>50,50</b>	42,25	41,00	<b>51,00</b>	<b>48,50</b>

In gleicher Absicht, wie den so eben mitgetheilten, stellte ich noch einen zweiten Versuch an.

Melloni schreibt die Verbesserung, welche die Ausstrahlung einer *Kupferplatte* beim Ritzen erfährt, dem Umstande zu, dafs durch dies Verfahren weniger dichte Stellen frei gelegt würden. Ist dies der Fall, so müssen sich die Unterschiede der Ausstrahlung polirter und in ungleicher Weise geritzter Flächen vermindern, wenn man, ohne ihre Unebenheiten zu verändern, diese Platten mit Schichten desselben Metalls von gleichmäfsigerer Dichtigkeit überzieht.

Dies kann dadurch erreicht werden, dafs man auf ihnen



zwar an den Stellen des eigentlichen Strichs, wie vorher, verdichtet, aber an den Punkten, an welchen die aufgeworfenen Ränder der Furchen zusammentrafen, aufgelockert wurde. Hierin unterschied sich die gewalzte Platte von der gegossenen, bei der auch die Querstreifen die Ausstrahlung schwächten.

Die folgende Uebersicht enthält die Zahlen, welche sich in verschiedenen Fällen des Experiments als arithmetische Mittel aus je zwei Beobachtungen ergeben haben.

I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.
glatt.	enger geritzt.	wie vorher, aber der Säule näher.		glatt.	indopp. Sinne geritzt.	wie vorher, aber der Säule näher.	
37,50	36,25	<b>48,25</b>	<b>47,50</b>	40,50	40,00	<b>48,25</b>	<b>47,25</b>

1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.
glatt.	enger geritzt.	wie vorher, aber der Säule näher.		glatt.	indopp. Sinne geritzt.	wie vorher, aber der Säule näher.	
41,00	39,00	<b>51,00</b>	<b>48,00</b>	42,50	40,00	<b>51,00</b>	<b>49,75</b>

Kupfer galvanisch niederschlägt. Um diesen Ueberzug auf einer polirten und drei geritzten Platten, welche ich untersuchen wollte, möglichst gleichförmig durch denselben elektrischen Strom darzustellen, liefs ich sie so zusammenlöthen, dafs sie, mit den gravirten Flächen nach innen gekehrt, die Seitenwände eines Würfels bildeten. Dieser wurde mit der Kupferlösung gefüllt, aus der der Niederschlag, nach Einleitung des galvanischen Processes, auf die bekannte Weise erfolgte. Als derselbe eine hinreichende Dicke erlangt hatte, löthete man den Würfel dergestalt um, dafs die auf verschiedene Weise gefurchten, nun überzogenen Flächen nach ausen gekehrt wurden.

Es fragte sich, ob die Unterschiede in der Ausstrahlung derselben jetzt geringer als bei nicht überzogenen, mit denselben Unebenheiten versehenen Platten seyn würden.

Die Beobachtung hat dieß auf's Entschiedenste dargethan: Während nämlich die polirte Fläche des Würfels von gewöhnlichem gewalzten Kupferblech, welcher dem beschriebenen vor dem Ueberziehen völlig gleich war, bei einer Temperatur von  $80^{\circ}$  R., eine Ablenkung von  $29^{\circ}$ , und eine in doppeltem Sinne geritzte Seite desselben Würfels eine Ablenkung von  $47^{\circ},75$  am Thermomultiplikator hervorbrachte, liefs die galvanisch überzogene glatte Fläche, bei gleicher Temperatur und gleicher Entfernung von der Säule, die Nadel auf  $49^{\circ},25$ , die gefurchte sie auf  $51^{\circ},5$  abweichen. Im ersten Falle betrug die Differenz  $18^{\circ},75$ , im letzteren  $2^{\circ},25$ .

Freilich könnte der Unterschied zwischen der von der glatten und der geritzten Platte ausgesandten *Wärmemenge* in beiden Versuchen gleich, und dennoch der Unterschied der durch sie erzeugten *Ablenkungen*, das zweite Mal, wo er zwischen höheren Graden beobachtet wird, geringer als das erste Mal seyn (S. 205, 206, Note 5, S. 235). Indefs war die erwähnte bedeutende Verminderung jener Differenz (von  $18^{\circ},75$  auf  $2^{\circ},25$ ) nicht dieser Ungleichheit in den Angaben des Instruments zuzuschreiben. Entfernte man nämlich den überzogenen Würfel so weit von der Säule, daß die Ausstrahlung seiner glatten Fläche die Nadel auf  $33^{\circ}$  ablenkte, so brachte die Strahlung der geritzten Platte, von derselben Stelle aus, eine Angabe von  $35^{\circ},5$  am Multiplikator hervor. Die Differenz betrug also nur  $2^{\circ},5$  auch innerhalb der Ablenkungen, welche die erste Beobachtung umfaßte. — Es unterliegt sonach keinem Zweifel, daß sich der Unterschied der von einer polirten und einer gefurchten Kupferplatte ausgesandten *Wärmemenge* in der That vermindert, wenn diese Flächen mit einer gleichmäßigeren Schicht desselben Metalls überzogen werden.

Die folgenden Zahlen (arithmetische Mittel aus je zwei Beobachtungen, welche die Ausstrahlung ungleich gravirter

Platten in den betrachteten Fällen darstellen) werden diefs noch vollständiger zu erkennen geben:

Ausstrahlende Flächen.	Platten v. gewalztem Kupfer- blech bei 80° R.	Platten von gewalztem Kupfer- blech mit denselben Unebenhei- ten, aber galvanisch überzogen; bei 80° R.
---------------------------	---	--

Ablenkung durch directe Strahlung.

Glatt . . . . .	29,00	49,25	37,50	33,00
Geritzt, d. Länge nach	40,00	50,25	39,00	34,00
Dito kreisförmig	42,50	50,87	39,50	35,50
Dito in doppelt. Sinne	47,75	51,50	39,50	35,50

Entfernung der Platten von der Säule, in rhein. Zoll.

3,25	3,25	8,00	9,00
------	------	------	------

Dafs die Verschiedenheiten der Ausstrahlung durch den galvanischen Niederschlag nicht völlig ausgeglichen wurden, ist erklärlich. Denn es war nicht zu erwarten, dafs sich das Kupfer an Stellen von ungleicher Dichtigkeit ganz auf dieselbe Weise anlegen würde.

*Die beschriebenen Versuche haben also den von Melloni aufgestellten Satz bestätigt, dafs das Ritzen der Oberfläche nur in sofern auf das Ausstrahlungsvermögen der Körper von Einflufs sey, als es ihre Dichtigkeit und Härte modificire, und zwar dasselbe steigere oder vermindere, je nachdem es die betreffenden Stellen auflockere oder verdichte.*

Der geringeren Dichtigkeit des galvanisch niedergeschlagenen Kupfers, im Vergleich mit dem gewalzten, kann auch die Steigerung zugeschrieben werden, welche die Ausstrahlung der Metallflächen durch jenen Ueberzug erfährt. Wie bedeutend dieselbe ist, geht aus der mitgetheilten Tabelle, namentlich aus dem oben erwähnten Beispiele hervor, in dem die von der glatten gewalzten Kupferplatte ausgesandte Wärme eine Ablenkung von 29°, die der galvanisch überzogenen, bei gleicher Temperatur und gleicher Entfernung vom Thermoskop, eine Abweichung der Nadel von 49°,25 hervorbrachte.

Eine Oxydation der Metalle, welche bekanntlich die

Ausstrahlung auf ähnliche Weise vermehrt <sup>1)</sup>, war in dem vorliegenden Falle nicht mit im Spiel, da der Kupferwürfel unmittelbar nach dem Ueberziehen, während der Niederschlag noch eine rein metallische Oberfläche hatte, untersucht wurde.

Mit dem Nachweis des Einflusses, welchen die Dichtigkeit und Härte unter den bezeichneten Umständen auf die Wärmestrahlung ausüben, ist natürlich nicht gesagt, daß sie allein dieselbe bedingen. Bei verschiedenen Körpern, bei denen noch mancherlei andere Verhältnisse mitwirken, kann daher das Vermögen, Wärme auszusenden, nicht, wie Leslie <sup>2)</sup> versucht hat, auf die Härte allein zurückgeführt werden.

2. In Bezug auf die Steigerung der Ausstrahlung mit der Dicke der auf einen erhitzten Würfel aufgetragenen Körper theile ich zwei Versuchsreihen nur deshalb mit, weil sie an den Substanzen angestellt worden sind, welche eine höhere Erwärmung bei zunehmender Dicke ergeben hatten (s. S. 236). Sie waren farblos durchsichtiger Firniß und schwarzer, undurchsichtig diathermaner Asphaltlack. Nachdem man sie in Schichten von verschiedener Anzahl oder ungleicher Dicke auf einen Leslie'schen Würfel aufgetragen hatte, den man während des Versuchs bei einer Temperatur von 80° R. erhielt, ergab ihre Ausstrahlung gegen die Thermosäule die in der Tabelle enthaltenen Ablenkungen am Multiplikator.

1) Rumford: *Gilb. Annal.*, Bd. 17, S. 37. — Leslie: *An experim. inq. etc.*, p. 79. — Despretz: *Annal. de chim. et de phys.*, VI, p. 191, 192. — Melloni: *Diese Annal.*, Bd. 45, S. 60.

2) *An experim. inq. etc.*, p. 90.

Leslie'scher Würfel bei 80° R.	Entfernung dessel- ben von der Ther- mosäule in rhein- ischen Zolln.	Ueberzogen mit Firnis				Ueberz. m. schwarz. Lack.			
		1 Schicht.	2 Schichten.	4 Schichten.	8 Schichten.	dünne Schicht.	dickere Schicht.	noch dickere Schicht.	dickste Schicht.
Ablenkung durch directe Strahlung	(12)	17,00	20,00	21,75	29,00	19,50	23,25	27,25	29,00
	(8)	24,00	28,00	30,50	39,00	29,00	34,25	37,00	39,00
	(7)	26,50	30,25	33,00	40,50	32,75	37,25	41,00	43,00
	(6)	28,50	33,25	35,75	42,75	40,50	43,25	46,75	48,75

Die dabei auftretenden Verschiedenheiten sind zu bedeutend, als dafs es nöthig wäre einzelne noch besonders hervorzuheben. Graf Rumford hat diese Erscheinung bereits richtig dadurch erklärt, dafs die Wärme aus gewisser Tiefe unter der Oberfläche hervorstrahle, und Melloni <sup>1)</sup> nach demselben Princip von dem ganzen Vorgang genügend Rechenschaft gegeben.

Vergleicht man diese Vermehrung der Ausstrahlung der Körper mit der im vorigen Abschnitt nachgewiesenen Vermehrung ihrer Erwärmung (s. S. 232 bis 236) bei zunehmender Dicke der dabei wirksamen Schichten, so ergibt sich darin ein neues Moment für die Uebereinstimmung von Wärmeausstrahlung und Absorption.

Bei der Gleichstellung dieser Functionen darf jedoch nicht übersehen werden, wie weit sie eigentlich zulässig ist. — Sie gilt unbedingt für einen und denselben Körper, d. h. alle Mittel, welche seine Ausstrahlung verbessern oder vermindern, steigern oder schwächen auch seine Absorption, und umgekehrt. So erhöht das Ritzen der Oberfläche sowohl die Ausstrahlung wie die Absorption einer Substanz, wenn es weichere Theile derselben aufdeckt, verringert beide, wenn es die betreffenden Stellen verdichtet, und ist ohne Einfluß auf sie, wenn es die Härte des Körpers un-

1) Diese Annal., Bd. 52, S. 580, Bd. LXV, S. 101 bis 115.

geändert läßt <sup>1)</sup>. — Eben so werden, wie wir gesehen, Ausstrahlung und Absorption bis zu einer gewissen Gränze durch Vermehrung der Dicke der Körper gesteigert, durch die Verminderung derselben geschwächt.

Der Vergleich beider Erscheinungen gilt aber nicht allgemein für *verschiedene Substanzen*, d. h. ein Körper, welcher bei einer bestimmten Erwärmung z. B. ein höheres Ausstrahlungsvermögen als ein anderer zeigt, besitzt darum nicht ein besseres Absorptionsvermögen überhaupt als dieser <sup>2)</sup>. Denn das Verhältniß der von ihnen aufgenommenen Wärmemengen wechselt mit der Beschaffenheit der ihnen zukommenden Wärmestrahlen <sup>3)</sup>; und auch die von ihnen ausgesandten Wärmemengen scheinen sich unter verschiedenen Umständen auf ungleiche Weise zu ändern <sup>4)</sup>.

Melloni <sup>5)</sup> behauptet, daß eine Substanz, welche bei einer gewissen Temperatur (100° C.) mehr Wärme als eine andere ausstrahlt, auch stets in demselben Verhältniß mehr als diese absorbire, wenn sie einer Wärmequelle von derselben Temperatur (100° C.) ausgesetzt würde. Indefs fragt es sich, ob dieser Satz durch die Versuche jenes ausgezeichneten Physikers hinreichend erwiesen ist, da sie sich nur auf sechs Körper beziehen, von denen überdies zwei (Kienrufs und Metall) für die Aufnahme jeder Art von Wärmestrahlen in gleicher Weise empfänglich sind (s. S. 205, 206, Note 1; S. 231, Note 2, Ausnahme; S. 234), also bei einer Frage nicht in Betracht kommen, in der es sich um ungleiche Absorption der von verschiedenen Quellen ausgesandten Wärme handelt.

Die Beobachtungen von Rumford <sup>6)</sup> und Leslie <sup>7)</sup>

1) Melloni, s. S. 237, Note 2 und S. 230, Note 2.

2) Melloni: Diese Annal., Bd. 35, S. 572 bis 575.

3) Baden-Powell, s. S. 231, Note 1. — Melloni, s. S. 231, Note 2.

4) Leslie: *An experim. inq. etc.*, p. 315. — Bar. F. von Wrede: Diese Annal., Bd. 55, S. 175 bis 177.

5) Diese Annal., Bd. 35, S. 575; Bd. 39, S. 563.

6) *Mémoire sur la chaleur*. Deutsche Uebers., S. 111, 123. — 131, 322. — 167, 324. — 196, 199. — Gilb. Ann., Bd. 17, S. 39 bis 41.

7) *An experim. inq. etc.*

sind in dieser Hinsicht nicht entscheidend, weil sie keinen genauen Vergleich verschiedener Körper in Bezug auf Wärmeausstrahlung und Absorption zulassen; eben so wenig die von Ritchie <sup>1)</sup>, welche die absolute Gleichheit beider Phänomene darthun sollen, sich aber, so weit sie mitgetheilt sind, nur auf Rufs und Metall erstrecken, von denen bereits gesagt ist, weshalb sie in diesem Falle nicht zu einem allgemeinen Schlusse berechtigen.

3. Die bisher angestellten Versuche geben über eine Frage keinen Aufschluss, deren Beantwortung mir nicht ohne Interesse zu seyn schien, nämlich die:

*ob das Ausstrahlungsvermögen eines und desselben Körpers verschieden sey, je nachdem er sich durch Strahlen der einen oder andern Wärmequelle zu einem gewissen Grade erhitze.*

Zur Entscheidung dieser Frage überzog ich feines Papier, das über einen Metallrahmen gespannt war, auf beiden Seiten so dick mit Kienrufs, daß eine directe Durchstrahlung der Wärme unmöglich war. Setzte man dieß unmittelbar vor der Thermosäule den Strahlen einer Argand'schen Lampe oder eines auf 80° R. erhitzten Metallcylinders aus, welche direct eine gleiche Wirkung auf das Thermoskop ausübten, so erhielt man gewisse Ablenkungen am Multiplicator, welche durch die Erwärmung der Rufsichten von der einen und ihre Ausstrahlung auf der andern Seite bedingt wurden. Die Wirkung der Absorption war nach früheren Versuchen (s. S. 205, 206, Note 1) beide Male dieselbe. Waren also jene Ablenkungen einander gleich, so mußte auch das Ausstrahlungsvermögen in beiden Fällen dasselbe seyn. Dieß zeigte sich in der That. Die Nadel wich auf 9°,87 ab, man möchte die Strahlen der Argand'schen Lampe oder des erhitzten Cylinders auf die Rufsfläche einwirken lassen, vorausgesetzt, daß jede dieser Wärmequellen durch directe Einstrahlung auf die Säule dieselbe Ablenkung von 35° hervorgebracht hatte.

1) Diese Annal., Bd. 28, S. 378 bis 380.

Ähnliches ergab sich, als man Carmin oder schwarzes Papier gegen das Thermoskop ausstrahlen liefs.

Stellte man nämlich das erstere, welches der Wärmequelle zu mit Ruß überzogen war, vor der Säule ein, so erhielt man eine Angabe von  $10^{\circ},5$  am Multiplicator, die Erwärmung mochte von der Flamme der Argand'schen Lampe oder der dunkeln Wärmequelle ausgehen, und vertauschte man die genannte Fläche mit schwarzem Papier, welches auf der Seite der erwärmenden Strahlen ebenfalls beruht war, so beobachtete man beide Mal eine Abweichung der Nadel von  $10^{\circ}$  oder fast  $10^{\circ}$ , sofern die directe Ablenkung  $35^{\circ}$  betragen hatte.

*Es geht daraus hervor, daß das Ausstrahlungsvermögen der untersuchten Körper dasselbe ist, so verschiedenartig die Wärmestrahlen auch seyn mögen, von denen die Erwärmung ausgeht.*

Die beigefügte Tabelle enthält die Details der Beobachtungen (arithmetische Mittel aus je zwei Zahlen.)

Eingeschaltete, zum Ausstrahlen sich erwärmende Fläche.	Ablenkung durch directe Einstrahlung der Wärmequellen.	Ablenkung nach dem Einschalten für:		Ablenkung durch directe Einstrahlung der Wärmequellen.	Ablenkung nach dem Einschalten für:	
		die Argand'sche Lampe.	den erhitzten Cylinder.		die Argand'sche Lampe.	den erhitzten Cylinder.
Auf beiden Seiten mit Ruß überzogenes Papier . . . . .	$35^{\circ}$	9,87	9,87	$50^{\circ}$	14,50	14,62
Der Wärmequelle zu berufster Carmin . .	$35^{\circ}$	10,50	10,50	$50^{\circ}$	15,50	15,50
Der Wärmequelle zu berufstes schwarzes Papier . . . . .	$35^{\circ}$	10,00	9,87	$50^{\circ}$	14,12	14,25

Um den Versuch noch directer anzustellen, erhitze ich die ausstrahlenden Körper auch unmittelbar durch die verschiedenen Strahlen.

Zu dem Ende bediente ich mich, statt der auf beiden



Seiten mit Ruß überzogenen Papierscheibe, einer Kohlenplatte, und gelangte dabei zu demselben-Resultate, wie vorher. Carmin trug ich auf ein Metallnetz auf, welches den Zweck hatte, die einzelnen Theile desselben zusammenzuhalten, ohne ihre unmittelbare Berührung zu hindern. Setzte man es auf diese Weise vor der Thermosäule den Strahlen der Argand'schen Lampe oder des auf  $80^{\circ}$  R. erhitzten Metallcylinders aus, welche direct eine gleiche Ablenkung hervorbrachten, so erhielt man in beiden Fällen ungleiche Angaben des Instruments.

Es fragte sich, ob diese Verschiedenheit nur der ungleichen Absorption der Carminfläche für die verschiedenen Strahlen zuzuschreiben sey, oder ob auch ihr Ausstrahlungsvermögen daran Antheil habe.

Hiervon suchte ich mich durch folgenden Versuch zu überzeugen. Ist die Carminfläche der Säule zu mit Ruß überzogen, während auf der andern Seite die genannten Wärmequellen auf sie einwirken, so rühren die am Galvanometer beobachteten Unterschiede (s. S. 332) nur davon her, daß die Carminfläche die Wärme des erhitzten Metallcylinders in höherem Grade als die der Argand'schen Lampe absorbirt. Denn die Ausstrahlung der Kohlenfläche bringt in diesem Falle, wie wir wissen, keine Ungleichheit hervor. Nimmt man aber den Rußüberzug fort, so daß Carmin sowohl der Thermosäule wie der Wärmequelle zugekehrt ist, so können zwei Fälle eintreten. Entweder bleibt die bezeichnete Differenz der Ablenkungen im Verhältniß zu diesen constant: alsdann hat das Ausstrahlungsvermögen auch beim Carmin keinen Antheil an ihr; oder sie ändert sich: dann ist die ungleiche Ausstrahlung der Carminfläche in beiden Fällen erwiesen. Vergrößert sie sich z. B., so wäre dieß ein Beweis dafür, daß die Carminfläche verhältnißmäßig besser ausstrahlt, wenn sie durch die Wärme des Metallcylinders, als wenn sie durch die der Argand'schen Lampe erhitzt wird, ähnlich etwa, wie sie jene besser als diese absorbirt.

Die Erfahrung hat für den ersten Fall entschieden. Die

der Säule zu berufste Carminfläche brachte nämlich eine Ablenkung von  $9^{\circ},5$  hervor, wenn sie den Strahlen der Argand'schen Lampe, von  $10^{\circ},87$ , wenn sie denen des erhitzten Cylinders ausgesetzt war. Die Differenz betrug also  $1^{\circ},37$ . Die frei ausstrahlende Carminfläche bewirkte im ersten Fall dieselbe Abweichung der Nadel von  $9^{\circ},5$ , im zweiten von  $10^{\circ},5$ . — Die jetzt, bei gleicher Höhe der Ablenkungen, stattfindende Differenz von  $1^{\circ},0$  ist aber von der ersten ( $1^{\circ},37$ ) nur um eine Gröfse verschieden, welche innerhalb der Gränzen der Beobachtungsfehler liegt.

Dasselbe war beim schwarzen Papier der Fall. So erhielt man, wenn es auf Seiten der Säule mit Ruß überzogen war, unter den Strahlen der Argand'schen Lampe eine Ablenkung von  $10^{\circ},75$ , unter denen des erhitzten Cylinders von  $10^{\circ},12$ ; wenn es frei ausstrahlte, für jene eine Ablenkung von  $10^{\circ},62$ , für diese von  $9^{\circ},87$ . Im ersten Versuche war die Differenz  $0^{\circ},63$ , im zweiten  $0^{\circ},75$ . Beide sind als gleich zu betrachten, und so muß man schließen, daß auch das Ausstrahlungsvermögen des schwarzen Papiers von der Natur der eingestrahnten Wärme unabhängig ist.

Die folgende Zusammenstellung enthält aufser den angeführten Beobachtungen, welche sich auf eine directe Ablenkung von  $35^{\circ}$  beziehen, noch andere für eine stärkere Einstrahlung der Wärmequellen, aus denen sich dieselben Resultate ergeben. (Die mitgetheilten Zahlen sind arithmetische Mittel aus je zwei Versuchen.)

Eingeschaltete, zum Ausstrahlen sich erwärmende Fläche	Ablenkung durch directe Einstrahl. d. Wärmequell.	Ablenkung nach dem Einschalten für:		Differenz dieser Ablenkungen.	Ablenkung durch directe Einstrahl. d. Wärmequell.	Ablenkung nach dem Einschalten für:		Differenz dieser Ablenkungen.
		die Argand- Lampe.	den erhitz- ten Cylin- der.			die Argand- Lampe.	den erhitz- ten Cylin- der.	
Carmin, der Säule zu beruft	35°	9,50	10,87	1,37	50°	13,75	15,62	1,87
Carmin, un- beruft	35°	9,50	10,50	1,00	50°	13,62	15,12	1,50
Schwarzes Papier, d. Säule zu beruft	35°	10,75	10,12	0,63	50°	15,25	14,00	1,25
Schwarzes Papier, unberuft	35°	10,62	9,87	0,75	50°	15,50	14,12	1,38

Unter den Umständen, unter welchen dieselben Körper ein ungleiches Absorptionsvermögen zeigen, ist also ihr Ausstrahlungsvermögen ein und dasselbe, und die bisher bei ungleicher Erwärmung beobachteten Verschiedenheiten sind so nach reine Functionen des ersteren, unabhängig von diesem.

In allen Fällen, in denen die auswählende Absorption gewisser Substanzen aus der Wärmemenge bestimmt werden soll, welche sie dem Thermoskop zusenden, ist es daher gleichgültig, ob man sie mit Rufs (s. S. 231), Papier (s. S. 233) oder irgend einer andern Substanz überzieht, um ihre Ausstrahlung nach der Säule hin zu vermehren. Man wird dabei innerhalb der Gränzen der mitgetheilten Versuche nie zu fürchten haben, jene Verschiedenheiten durch einen fremden Einfluss zu trüben.

#### IV. Vergleich der Wärme, welche von verschiedenen Körpern innerhalb gewisser Temperaturgränzen ausgestrahlt wird.

Alle früheren Beobachtungen über die Ausstrahlung haben sich nur mit den *Wärmemengen* beschäftigt, welche von verschiedenen Substanzen bei gewissen Temperaturen ausgesandt werden. Die vorliegende Arbeit hat den Zweck zu untersuchen:

*ob sich die Wärme, welche, bei einer und derselben Temperatur oder innerhalb bestimmter Temperaturgränzen, von gewissen Körpern ausstrahlt, als verschiedenartig darstellt, je nachdem sie von dem einen oder andern ausgesandt, oder auf ungleiche Weise in ihnen erregt wird.*

Wir besitzen zwei Mittel, die Ungleichheit oder Gleichheit gewisser Wärmestrahlen zu beurtheilen: die Durchstrahlung und die Absorption. So wissen wir, daß verschiedenartige Wärme eine und dieselbe diathermane Substanz in ungleicher Weise durchdringt (s. S. 211 bis 226), oder einen und denselben Körper in ungleichem Grade erhitzt (s. S. 231 bis 232), während gleichartige Wärme weder in dem einen, noch in dem anderen Falle Verschiedenheiten zu erkennen giebt.

Wenn man zwischen beiden Mitteln zu wählen hat, so wird man unbedingt die Durchstrahlung vorziehen, weil sie stets eine feinere Prüfung als die Absorption gestattet. Ich wenigstens habe die Unterschiede, welche sich beim Durchgange verschiedener Wärmestrahlen durch dieselben diathermanen Medien ergaben, immer größer als die bei der Erhitzung gefunden und geringe Nüancen oftmals bei der Durchstrahlung sehr wohl wahrnehmen können, wenn sie für die Erwärmung bereits unmerklich geworden waren.

Daher habe ich auch die vorliegende Frage dadurch zu entscheiden gesucht, daß ich beobachtete, ob die in den verschiedenen Fällen ausgesandte Wärme dieselben diathermanen Körper in ungleichem oder stets in gleichem Verhältniß durchstrahlte.

1. Eine Anzahl *adiathermanen Substanzen* wurde zuerst durch *Leitung* auf  $80^{\circ}$  R. erhitzt, indem man sie auf Metallwürfel auftrug, welche durch kochendes Wasser bei der genannten Temperatur erhalten wurden. Sollte nun die von verschiedenen Flächen ausgestrahlte Wärme in ihrem Durchgange durch diathermane Körper untersucht werden, so mußte zunächst die directe Einstrahlung jeder derselben die nämliche Ablenkung am Thermomultiplicator hervorgebracht haben, ehe man die zur Prüfung dienenden diathermanen Medien zwischen der Wärmequelle und Thermosäule einschalten konnte. Diefs wurde dadurch erreicht, daß man die erstere so lange näherte oder entfernte, bis die erforderliche Abweichung der Galvanometernadel eingetreten war.

Der Versuch hat zu folgendem Ergebniss geführt: Hatte die Wärme der unbedeckten Metallfläche durch ein Diaphragma hindurch dergestalt auf die Säule eingewirkt, daß die Nadel des mit ihr verbundenen Multiplicators auf  $35^{\circ}$  abgelenkt wurde, so ging diese auf  $10^{\circ},25$  zurück, wenn man rothes Glas von  $1^{\text{mm}},5$  Dicke hinter dem durchbrochenen Schirm auf Seiten des Thermoskops einstellte. Diese  $10^{\circ},25$  rührten von der durch das Glas hindurchgehenden Wärme her. Dieselbe Ablenkung erhielt man, wenn statt der Metallfläche, Holz, Porcellan, Papier, Rufs, Bleiweiß oder irgend eine andere Substanz auf das Instrument eingestrahlt hatte.

Aehnliches war bei allen übrigen diathermanen Körpern der Fall. So beobachtete man jedesmal eine Ablenkung von  $7^{\circ},17$ , wenn man eine Kalkspathplatte von  $3^{\text{mm}},7$  Dicke an der Stelle des rothen Glases einschaltete, die directe Einstrahlung, welche die Nadel auf  $35^{\circ}$  abweichen liefs, mochte von dem erhitzten Metall, Holz, Porcellan, Papier oder irgend einem andern Körper ausgegangen seyn.

Die beigegefügte Tabelle (welche arithmetische Mittel aus je drei Beobachtungen enthält) zeigt, wie groß diese Uebereinstimmung war, wenn man die von elf adiathermanen

Körpern ausgesandte Wärme mittelst rothen, blauen Glases, Alaun, Steinsalz, Kalkspath und Gyps untersuchte.

Dicke in Millimetern.	Eingeschaltete Substanzen.	Ablenkung durch directe Einstrahlung.	Ablenkung nach dem Einschalten für die bei 80° R. ausstrahlenden Körper:										
			Metall.	Holz.	Porcellan.	Leder.	Tuch.	Pappe.	Schwarzes Papier.	Carmin (dicke Schicht).	Rufs.	Bleiweiß.	Rother venetianischer Lack.
1,5	Roths Glas	35°	10,25	10,17	10,17	10,17	10,17	10,25	10,25	10,08	10,08	10,17	10,25
1,4	Blaues Glas		9,17	9,08	9,25	9,17	9,17	9,25	9,17	9,17	9,17	9,17	9,17
1,4	Alaun		3,92	4,00	3,83	3,83	3,92	3,92	4,00	3,92	3,83	3,92	3,75
4,4	Steinsalz	35°	20,58	20,66	20,66	20,58	20,66	20,75	20,66	20,58	20,50	20,66	20,58
3,7	Kalkspath		7,17	7,17	7,08	7,17	7,25	7,25	7,25	7,17	7,33	7,17	7,17
1,4	Gyps		8,80	8,66	8,75	8,66	8,80	8,75	8,75	8,75	8,66	8,75	8,75

Eben so wenig waren, wie aus der folgenden Uebersicht erhellt, Unterschiede in der Durchstrahlung bemerkbar, wenn die Oberfläche der ausstrahlenden Körper durch Ritzen modificirt wurde, ungeachtet diefs auf die Menge der ausgesandten Wärme den entschiedensten Einfluss hatte.

Dicke in Millimetern.	Eingeschaltete Substanzen.	Ablenkung nach dem Einschalten für, bei 80° R. ausstrahlende											
		Platten von Weissblech				Kupferplatt.		Bleiplatten		Holzplatten			
		spiegelnd.	der Länge nach geritzt.	in doppeltem Sinne geritzt.	wolkig geritzt.	glatt.	in dopp. Sinne tief gravirt.	glatt.	in doppeltem Sinne geritzt.	glatt.	geritzt.	rauh.	noch rauh.
1,5	Roths Glas	10,00	10,25	10,00	10,25	10,08	10,17	10,25	10,17	10,25	10,25	10,25	10,50
1,4	Blaues Glas	9,25	9,25	9,25	9,25	9,17	9,17	9,17	9,17	9,00	9,00	9,00	9,25
1,4	Alaun	3,75	4,00	3,92	3,75	3,92	3,83	3,83	3,92	3,75	3,50	3,50	3,75
4,4	Steinsalz	20,50	20,50	20,75	20,75	20,66	20,58	20,66	20,75	20,50	20,75	20,75	20,50
3,7	Kalkspath	7,25	7,00	7,00	7,25	7,33	7,17	7,17	7,17	7,25	7,25	7,00	7,25
1,4	Gyps	8,75	8,75	8,50	8,75	8,70	8,58	8,70	8,80	8,75	8,50	8,50	8,75

Verbindet man hiermit das obige Resultat (S. 218 bis 223), wonach das Verhältniß der durch diathermane Medien hindurchgehenden Wärme constant ist, welche Temperatur der ausstrahlende Körper auch zwischen  $25^{\circ}$  und  $90^{\circ}$  R. haben mag, so ergibt sich, *dafs die Wärme, welche innerhalb dieser Temperaturgränzen von den verschiedensten, durch Leitung erhitzten adiathermanen Körpern bei ungleicher Beschaffenheit ihrer Oberfläche ausgesandt wird, die zu ihrer Prüfung angewandten diathermanen Substanzen auf gleiche Weise durchdringt.*

2. Es fragte sich, wie sich die von den angeführten Körpern ausgestrahlte Wärme hinsichtlich ihres Durchgangs durch diathermane Medien verhalten würde, wenn sie nicht wie in der ersten Beobachtungsreihe durch Leitung, sondern durch *Strahlung verschiedenartiger Wärmequellen* erhitzt werden.

Um dies zu ermitteln, setzte ich die zu erwärmenden Substanzen zuerst den Strahlen einer *Argand'schen Lampe* aus (welche, wie bisher, ohne Glasschornstein angewandt wurde). Die Gröfse der von ihnen gebildeten Schirme reichte hin, die directen Strahlen der Flamme von der Thermosäule zurückzuhalten, so dafs diese nur von denen erreicht wurde, welche ihr die erwärmten Körper selbst durch das Diaphragma hindurch zusandten. Durch Rücken der letzteren oder der Lampe war es dabei leicht, die jedesmalige directe Ablenkung von  $35^{\circ}$  am Multiplicator hervorzubringen, welche constant blieb, sobald die Schirme ein den Umständen entsprechendes Temperaturmaximum angenommen hatten. Dieser Punkt mußte natürlich abgewartet werden, bevor man die diathermanen Substanzen auf der entgegengesetzten Seite des Diaphragmas vor der Thermosäule einschaltete.

Die ausstrahlenden adiathermanen Körper, welche sämtlich Scheiben von  $11^{\text{cm}}$  Durchmesser bildeten, waren im Allgemeinen dieselben, wie bei den ersten Versuchen: Metall, Holz, Porcellan, Leder, Tuch u. s. w. Das schwarze, so wie das mit Carmin bekleidete Papier waren auf einer

Seite mit Rufs überzogen. Ein drittes Blatt war auf beiden Seiten beruſt. Bleiweiſs und rothen venetianischen Lack hatte man auf Metallgitter aufgetragen.

Die Durchstrahlung der von ihnen ausgehenden Wärme ergab dasselbe Resultat wie vorher. Man erhielt auch diesmal stets einen Rückgang der Nadel von  $35^{\circ}$  auf  $10^{\circ}$  bis  $10^{\circ},33$ , so oft man das rothe Glas, und von  $35^{\circ}$  auf  $7^{\circ},08$

Dicke in Milli- metern.	Eingeschaltete Substanzen.	Ablen- kung durch directe Ein- strah- lung.	Ablenkung nach dem Einschalten für			
			Metall.	Holz.	Porcellan.	Leder.
1,5	Roths Glas	$35^{\circ}$	10,17	10,17	10,17	10,25
1,4	Blaues Glas		9,08	9,17	9,25	9,08
1,4	Alaun		3,92	3,70	4,00	3,92
4,4	Steinsalz		20,66	20,75	20,66	20,58
3,7	Kalkspath	$35^{\circ}$	7,17	7,17	7,17	7,17
1,4	Gyps		8,75	8,75	8,66	8,75

Diese Zahlen bleiben auch unverändert, wenn die genannten adithermanen Körper, anstatt durch die Wärme der Argand'schen Lampe, durch die des auf  $80^{\circ}$  R. erhitzten Metalleylinders erwärmt werden, wenngleich die Strahlen dieser beiden Wärmequellen, nach früheren Versuchen

Dicke in Milli- metern.	Eingeschaltete Substanzen.	Ablen- kung durch directe Ein- strah- lung.	Ablenkung nach dem Einschalten für			
			Metall.	Holz.	Porcellan.	Leder.
1,5	Roths Glas	$35^{\circ}$	10,25	10,00	10,25	10,00
1,4	Blaues Glas		9,17	9,25	9,17	9,17
1,4	Alaun		4,00	3,92	4,00	3,92
4,4	Steinsalz		20,66	20,66	20,66	20,66
3,7	Kalkspath	$35^{\circ}$	7,17	7,08	7,17	7,25
1,4	Gyps		8,66	8,83	8,83	8,75



bis 7°, 17, so oft man die Kalkspathplatte zwischen dem erhitzten Schirm und dem Thermoskop einschaltete, wie jener auch immer beschaffen seyn mochte.

Die nachfolgende Uebersicht zeigt, wie vollkommen die Beobachtungen dieser Versuchsreihe mit denen der ersten (s. S. 354) übereinstimmen.

die durch die Argand'sche Lampe zum Ausstrahlen erwärmten Körper:

Tuch.	Pappe.	Rufs auf d. Seite der Wärmeg., schwarzes Pap. auf d. der Säule od. umgek.	Rufs auf d. Seite der Wärmeg., Carmin auf der der Säule oder umgek.	Rufs auf beiden Seiten.	Bleiweiss.	Rother venetianischer Lack.	Ablenkung nach dem Einschalt. für die Strahl. der Argand'sch. Lampe.
10,33	10,08	10,25	10,25	10,25	10,00	10,08	22,00
9,08	9,17	9,25	9,25	9,25	9,17	9,08	17,50
4,00	3,92	3,92	3,92	3,92	3,92	4,00	8,50
20,66	20,66	20,58	20,58	20,75	20,58	20,58	28,00
7,17	7,17	7,08	7,17	7,17	7,08	7,08	20,00
8,83	8,75	8,83	8,66	8,75	8,75	8,66	15,00

(s. S. 228, 229, 231, 232), wesentlich von einander verschieden sind.

Die beigefügte Tafel (deren Zahlen, wie die der vorigen, arithmetische Mittel aus je drei Beobachtungen sind), wird diefs als unzweifelhaft darthun:

die durch den heißen Metallcylinder zum Ausstrahlen erwärmten Körper:

Tuch.	Pappe.	Rufs auf d. Seite der Wärmeg., schwarzes Pap. auf d. der Säule od. umgek.	Rufs auf d. Seite der Wärmeg., Carmin auf der der Säule oder umgek.	Rufs auf beiden Seiten.	Bleiweiss.	Rother venetianischer Lack.	Ablenkung nach dem Einschalten für d. Strahlen des Metallcylind. von 80° R.
10,17	10,17	10,25	10,17	10,25	10,08	10,08	10,16
9,08	9,17	9,17	9,25	9,25	9,17	9,08	9,18
4,00	3,83	3,92	4,00	4,00	4,00	3,83	3,95
20,66	20,75	20,66	20,58	20,75	20,58	20,66	20,66
7,25	7,17	7,08	7,25	7,25	7,25	7,33	7,20
8,66	8,66	8,83	8,66	8,75	8,75	8,83	8,75

Auch in diesem Falle war es (wie vorher, S. 218 bis 223, 355) gleichgültig, ob sich die ausstrahlenden Körper in höherem oder geringerem Grade erhitzen. Denn der durch die diathermanen Substanzen hindurchgehende Wärmeantheil blieb derselbe, man mochte die directe Ablenkung von 35° dadurch hervorbringen, daß man die zu erwärmende Scheibe der Wärmequelle näher und vom Thermoskop entfernter oder der Säule näher und von der Wärmequelle in größserer Entfernung aufstellte.

Es geht also aus diesen Beobachtungen hervor, *daß die von verschiedenen Körpern ausgestrahlte Wärme durch die zu ihrer Untersuchung angewandten diathermanen Medien stets in demselben Verhältniß hindurchgeht, so verschiedenartig die Wärmestrahlen auch seyn mögen, durch deren Absorption sie sich erhitzt haben.*

Wenn es bei diesen Untersuchungen darauf ankam, den Durchgang der von gewissen Körpern *ausgesandten Wärme* durch die zu ihrer Prüfung dienenden Substanzen kennen zu lernen, so konnten zur Erwärmung bei dem angegebenen Verfahren natürlich nicht diathermane Körper benutzt werden. Stellte man sie nämlich, wie in der vorigen Anordnung des Apparats, zwischen der ursprünglichen Wärmequelle, z. B. der *Argand'schen Lampe* und dem Thermoskop auf, so gelangte, neben der von ihnen ausgestrahlten Wärme, zugleich die durch sie hindurchgehende der Flamme zur Säule.

Versuche dieser Art konnten also Nichts zur Entscheidung der Frage, um welche es sich eigentlich handelte, beitragen. Aber sie waren geeignet, die Genauigkeit der Methode selbst zu prüfen, welche die Ungleichheit oder Gleichheit gewisser Wärmestrahlen ermitteln sollte.

Man erhielt nämlich auf die bezeichnete Weise eine Summe von Strahlen, welche sich in ihrer Durchgangsfähigkeit durch diathermane Körper unterschieden <sup>1)</sup>, und deren Verhältniß zu einander von der Natur des Körpers ab-

1) Vergleiche in der ersten Tabelle (S. 356 und 357) die Ablenkungen, nach dem Einschalten, für die erwärmten Körper mit denen für die Argand'sche Lampe.

hing, an dem sie austraten. Ein solches Gemisch verschiedenartiger Wärme mußte daher, je nachdem es der einen oder andern Substanz angehörte, die zur Untersuchung angewandten Medien in ungleichem Grade durchdringen. Es fragte sich, ob diese Verschiedenheiten in der Durchstrahlung, welche die Ueberlegung vorhersagte, am rothen, blauen Glase, Alaun, Steinsalz, Kalkspath und Gyps auch in Fälen bemerkbar seyn würden, in denen sie nur als gering anzunehmen waren.

Das Experiment bestand einfach darin, daß man einen wenig diathermanen Körper, z. B. eine Elfenbeinplatte von 1<sup>m</sup>,7 Dicke, auf der Seite eines durchbrochenen Schirms aufstellte, auf der sich die Argand'sche Lampe befand, und ihm diese so lange näherte, bis die directe Ablenkung von 35° durch die Gesamtwirkung der von der Elfenbeinplatte ausgehenden und der sie durchdringenden Strahlen hervor gebracht war. Sobald die Nadel auf diesem Punkte zur Ruhe gekommen, wurde die zur Prüfung dienende diathermane Substanz, z. B. das rothe Glas, auf der entgegengesetzten Seite des Diaphragmas vor der Thermosäule eingeschoben. — Man wußte, daß die Strahlen eines Körpers unter 80° R., welche direct die Nadel auf 35° abgelenkt haben, nach ihrem Durchgange durch rothes Glas eine Abweichung von 10° bis 10°,25, und die der Argand'schen Lampe, bei gleicher directer Einwirkung, nach ihrem Durchgange durch das Glas eine Abweichung von 21°,75 bewirken (s. weiter unten die erste Tabelle, S. 360 und 361). Trat also ein Theil dieser Strahlen zu jenen hinzu, um mit ihnen gemeinschaftlich die directe Ablenkung von 35° hervorzubringen, so mußte das Instrument, wenn die Methode der Untersuchung empfindlich genug war, unter diesen Umständen eine andere Abweichung als 10°,25 zeigen, wenn das rothe Glas an derselben Stelle eingeschaltet wurde. In der That war dieß der Fall. Man erhielt eine Ablenkung von 13°,62.

Aehnliches ergab sich in allen übrigen Fällen. So beobachtete man 16°,75, wenn Elfenbein mit schwarzem undurchsichtigen Lack vertauscht wurde, ja selbst noch 11°,62,

wenn man statt dessen eine Metallscheibe anwandte, welche von zwei Nadelstichen durchbohrt war. Je weniger der erste diathermane Schirm die Wärme zurückhielt, welche der zweite hindurchliefs, desto höher mußte die Ablenkung nach dem Einschalten seyn. So ging die Nadel für dasselbe rothe Glas nur auf  $27^{\circ},5$  zurück, wenn

Dicke in Milli- metern.	Eingeschaltete Substanzen.	Ablen- kung durch directe Ein- strah- lung.	Ablenkung nach dem Einschalten für:		Ablenkung  Metall, von zwei Nadel- stichen durchbohrt.
			die Wärmestrah- len eines adiatherma- nen Körpers zwischen $25^{\circ}$ und $80^{\circ}$ R.	die Strahlen der Argand'schen Lampe	
1,5	Roths Glas	$35^{\circ}$	10,12	21,75	11,62
1,4	Blaues Glas		9,22	18,60	10,47
1,4	Alaun		3,92	8,67	5,55
4,4	Steinsalz		20,62	29,50	21,37
3,7	Kalkspath		7,22	20,10	17,97
1,4	Gyps	$35^{\circ}$	8,75	15,75	9,37

*Es ist mir sonach kein Zweifel geblieben, daß sich auch bei den vorigen Versuchen Verschiedenheiten gezeigt haben würden, wenn sie überhaupt existirten.*

Bedient man sich statt der Argand'schen Lampe eines Metallcylinders unter  $90^{\circ}$  R., so müssen alle jene Differenzen wieder verschwinden. Denn die Strahlen der vor ihm aufgestellten Substanzen und die von ihm selbst ausgesandte

Dicke in Milli- metern.	Eingeschaltete Substanzen.	Ablen- kung durch directe Ein- strah- lung.	Ablenkung nach dem Einschalten für:		Ablenkung  Metall, von zwei Nadel- stichen durchbohrt.
			die Wärmestrah- len eines adiatherma- nen Körpers zwischen $25^{\circ}$ und $80^{\circ}$ R.	die Strahlen des Metall- cylinders von $80^{\circ}$ R.	
1,5	Roths Glas	$35^{\circ}$	10,22	10,10	9,97
1,4	Blaues Glas		9,20	9,20	9,32
1,4	Alaun		3,92	4,05	3,92
4,4	Steinsalz		20,65	20,65	20,77
3,7	Kalkspath		7,00	7,00	7,12
1,4	Gyps	$35^{\circ}$	8,70	8,82	8,82

der erste Schirm in farblosem Glase von 1mm,9 Dicke bestand.

Die folgende Tabelle stellt die großen Unterschiede dar, welche auch an den übrigen diathermanen Medien hervortraten. (Sie enthält arithmetische Mittel aus je zwei Beobachtungen.)

nach dem Einschalten, wenn als erster Schirm angewandt wird:

Seidenes Zeug.	Elfenbein 1mm,7 dick.	Postpapier 0mm,05 dick.	Mit Car- min über- zogenes Papier 0mm,15 dick.	Schwarzer undurch- sichtiger Lack 0mm,5 dick.	Schwarzes undurch- sichtiges Glas 2mm,0 dick.	Farbloses Glas 1mm,9 dick.
19,00	13,62	18,50	17,25	16,75	19,00	27,50
15,10	12,35	15,60	13,85	13,97	16,85	21,60
7,55	7,92	8,30	7,55	3,92	4,42	11,80
26,25	22,25	27,25	24,50	24,00	26,75	31,25
16,60	11,60	15,22	15,35	13,85	13,10	26,85
13,37	11,88	14,00	14,00	12,75	10,62	21,37

Wärme gehen auf gleiche Weise durch die diathermanen Körper hindurch (s. die zweite Tabelle, S. 356, 357), und es muß daher für die Durchstrahlung gleichgültig seyn, in welchem Verhältniß sie mit einander gemischt sind, je nachdem sie an der einen oder andern Platte austreten.

Die nachfolgenden Zahlen (arithmetische Mittel aus je zwei Beobachtungen) bestätigen dies:

nach dem Einschalten, wenn als erster Schirm angewandt wird:

Seidenes Zeug.	Elfenbein 1mm,7 dick.	Postpapier 0mm,05 dick.	Mit Car- min über- zogenes Papier 0mm,15 dick.	Schwarzer undurch- sichtiger Lack 0mm,5 dick.	Schwarzes undurch- sichtiges Glas 2mm,0 dick.	Farbloses Glas 1mm,9 dick.
10,22	9,97	10,10	10,10	9,85	10,10	10,10
9,32	9,20	9,20	9,07	9,20	9,20	9,20
3,92	3,80	4,05	3,92	3,80	3,92	4,05
20,77	20,52	20,77	20,65	20,77	20,65	20,52
7,25	7,00	7,00	7,00	7,12	7,00	7,12
8,82	8,95	8,82	8,82	8,70	8,70	8,82

Man erhält jetzt stets beim Einschalten des rothen Glases eine Abweichung der Nadel von  $9^{\circ},85$  bis  $10^{\circ},22$ , und beim Einstellen des Kalkspaths von  $7^{\circ}$  bis  $7^{\circ},25$ , welche Substanz auch den ersten Schirm bilden mag, sofern die directe Einstrahlung der von ihm ausgesandten und der ihn durchdringenden Wärme eine Ablenkung von  $35^{\circ}$  hervor gebracht hat. — Aehnliches ist beim blauen Glase, Alaun, Steinsalz und Gyps der Fall. Alle jene Werthe differiren aber, so weit sie zusammengehören, nur innerhalb der Beobachtungsfehler.

Ein gleiches Resultat ergibt sich, wenn man die ge-

Dicke in Milli- metern.	Eingeschaltete Substanzen.	Ablen- kung durch directe Ein- strah- lung.	Ablenkung nach dem Einschalten für			
			Eine adia- thermane Substanz.	Seidenes Zeug.	Elfenbein von $1^{\text{mm}},7$ Dicke.	Postpa- pier $0^{\text{mm}},05$ .
1,5	Roths Glas	$35^{\circ}$	10,08	10,17	10,17	10,08
1,4	Blaues Glas		9,17	9,25	9,17	9,25
1,4	Alaun		3,83	3,92	3,83	4,00
4,4	Steinsalz		20,50	20,58	20,66	20,66
3,7	Kalkspath		7,33	7,25	7,25	7,25
1,4	Gyps	$35^{\circ}$	8,70	8,75	8,80	8,75

Die von adiathermanen und diathermanen Körpern ausgesandte Wärme geht also innerhalb der Gränzen dieser Versuche auf völlig gleiche Weise durch die zu ihrer Prüfung angewandten Medien hindurch. Dabei ist es (wie ebenfalls aus den mitgetheilten Werthen hervorgeht) gleichgültig, ob die ausstrahlenden Substanzen (z. B. schwarzer Lack oder weisses Glas) eine gröfsere oder geringere Dicke haben.

Ich habe noch anzuführen, was mich berechtigt, die zuletzt untersuchten Körper, bei denen ich unter den Strahlen der Argand'schen Lampe Verschiedenheiten im Durchgange durch rothes, blaues Glas, Alaun, Steinsalz, Kalkspath und Gyps wahrnahm (s. S. 360, 361, I. Tab.), für diatherman zu halten.

Niemand wird Bedenken tragen, ein directes Durchdringen der Wärme durch farbloses Glas und die Poren des

nannten *diathermanen Körper* durch *Leitung* unter oder bis 80° R. erwärmt, nachdem man sie auf Metallwürfel aufgetragen hat, welche durch siedendes Wasser zu jener Temperatur erhitzt werden können.

Die beobachteten Zahlen stimmen in diesem, wie in dem vorigen Falle genau mit denen überein, welche früher für adiatthermane Substanzen erhalten wurden (vergl. die Tabellen S. 354, 356, und 357). Zur Erleichterung des Vergleichs ist eine derselben der folgenden Uebersicht hinzugefügt worden. — (Sie enthält arithmetische Mittel aus je drei Versuchen.)

die bei 80° R. ausstrahlenden Körper:

Carmin (dünne Schicht).	Schwarzes un- durchsichtiges Glas 2mm,0.	Schwarzer Lack		Farbloses Glas			
		dünne Schicht.	dicke Schicht.	1mm,1 dick.	1mm,6 dick.	2mm,2 dick.	3mm,0 dick.
10,08	10,25	1,05	10,25	10,08	10,17	10,17	10,17
9,17	9,25	9,08	9,17	9,25	9,17	9,17	9,17
3,92	3,83	3,92	3,92	4,00	4,00	4,08	3,92
20,58	20,66	20,50	20,66	20,58	20,50	20,75	20,66
7,17	7,08	7,17	7,17	7,08	7,00	7,08	7,17
8,75	8,75	8,75	8,80	8,80	8,75	8,75	8,70

seidenen Zeuges zuzugestehen. Aber es könnte zweifelhaft seyn, ob eine Durchstrahlung im eigentlichen Sinne, wenn auch nur eine diffuse, bei völlig undurchsichtigem Glase und Lack, bei einer Carminschicht, Papier und Elfenbein anzunehmen sey. Dafs diefs in der That der Fall ist, wird die folgende Untersuchung beweisen.

Setzt man irgend einen Körper, ausgenommen Rufs und Metall (s. S. 205, 206 Note 1, und S. 231, Note 2 Ausnahme), vor dem geschwärzten Thermoskop nach einander den Strahlen verschiedener Wärmequellen, z. B. einer Argand'schen Lampe und eines auf 80° R. erhitzten Metallcylinders, aus, welche direct eine gleiche Wirkung auf das Instrument ausüben, so zeigt dasselbe verschiedene Grade an. Diese Differenz der Angaben kann entweder davon herrühren, dafs die eingeschaltete Substanz adiattherman ist und sich unter

dem Einflufs verschiedener Wärmequellen in ungleichem Grade erhitzt, oder dafs sie diatherman ist und die verschiedenartigen Strahlen in ungleicher Weise hindurchläfst, oder endlich, dafs die beobachteten Wirkungen auf das Thermoskop theils durch die Erwärmung der Schirme, theils durch die sie durchdringenden Strahlen hervorgebracht werden.

In dem vorliegenden Falle kommt es darauf an, sich mit Bestimmtheit von dem Antheil dieser letzteren zu überzeugen. Zu dem Ende berufe man die eingeschalteten Substanzen auf Seiten des Thermoskops, und hebe so die Durchstrahlung, falls sie stattfinden sollte, auf. Die Verschiedenheiten, welche jetzt beim Einschalten des zu untersuchenden Körpers auftreten, können nur seiner ungleichen Erwärmung zugeschrieben werden. Ist er *adiatherman*, so bleiben diese Unterschiede auch beim Entfernen des Rufsüberzuges dieselben, wie wir früher (S. 350, 351) an einer dicken Carminschicht und am schwarzen Papier gesehen haben. Ist er aber *diatherman*, so gehen darin durch den Hinzutritt der hindurchgelassenen Wärme mancherlei Veränderungen vor, welche sich am deutlichsten an den Experimenten selbst werden darstellen lassen.

War die Galvanometernadel durch die directe Einwirkung der Wärmequelle auf  $40^{\circ}$  abgelenkt worden, so stellte sie sich beim Einschalten des der Thermosäule zu berufsten *schwarzen Glases* in Folge seiner Erwärmung auf  $12^{\circ}$  ein, wenn die Argand'sche Lampe, auf  $11^{\circ}$ , wenn der dunkle Cylinder auf dasselbe einstrahlte. Dagegen wich sie im ersten Falle auf  $16^{\circ},25$  ab, sobald man den Rufsüberzug fortnahm, während die Ablenkung im zweiten Falle dieselbe blieb. Die Differenz der Angaben betrug also für die verschiedenen Wärmequellen am berufstem Glase:  $1^{\circ}$ , am unberufsten:  $5^{\circ},25$ . Diefs ist ein untrüglicher Beweis, dafs beim Entfernen der Rufsschicht eine Durchstrahlung eintritt, welche für die Differenz der Ablenkungen in demselben Sinne wie die Absorption wirkt.

Beim Einstellen des *schwarzen Lacks* brachten die ver-



schiedenen Wärmequellen eine gleiche Wirkung auf das Instrument hervor, so lange er auf Seiten des letzteren mit Ruß bekleidet war; eine ungleiche, wenn man den Ueberzug abnahm. Diese Ungleichheit kann aber nur dem jetzt gestatteten Durchgang der Wärme zugeschrieben werden.

Schaltete man die dünne, mit Ruß überzogene *Carminschicht* ein, so ging die Nadel von  $40^{\circ}$  auf  $17^{\circ},37$  zurück, wenn jene den Strahlen der Lampe, auf  $21^{\circ},25$ , wenn sie denen des Metallcylinders ausgesetzt wurde. Beim Abnehmen der Berufung stellte sie sich das erste Mal auf  $19^{\circ},63$ , das zweite Mal auf  $19^{\circ},87$  ein. Der vorher beobachtete, von der ungleichen Erwärmung herrührende Unterschied verschwindet jetzt durch eine Compensation von Durchstrahlung und Absorption, indem diese für die Wärme der Flamme geringer, als für die Wärme des erhitzten Cylinders, jene für die Strahlen des Cylinders geringer, als für die der Argand'schen Lampe ist.

Beim *Postpapier* geht die Differenz der Angaben durch das Entfernen des Rußüberzuges sogar in die entgegengesetzte über. Während man nämlich durch die Erhitzung des der Säule zu berufsten Papiers unter den Strahlen der Flamme eine Ablenkung von  $18^{\circ},37$ , und unter denen des dunkeln Cylinders von  $21^{\circ},13$  wahrnimmt, beobachtet man am unberufsten im ersten Falle  $22^{\circ},25$ , im letzteren  $20^{\circ},5$ . Es tritt also auch diesmal eine Durchstrahlung ein, welche der Erwärmung entgegenwirkt, und in dem Grade überwiegt, daß sie den Einfluß der ungleichen Absorption nicht allein überwindet, sondern sogar ein Umschlagen der Differenz auf die andere Seite herbeiführt.

Dasselbe war beim *Elfenbein* der Fall, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist, welche die Details der Beobachtungen enthält (als arithmetische Mittel aus je zwei Versuchen).

Wärmequelle.	Ablenkung durch directe Einstrahlung der Wärme- quellen.	Ablenkung nach			
		schwarzem Glase 2mm,0 dick.		schwarzem Lack 0mm,5 dick.	
		berufst.	unberufst.	berufst.	unberufst.
Argand'sche Lampe Metallcylinder bei 80° R. . . . .	35°	10,62	14,75	12,75	15,75
Argand'sche Lampe Metallcylinder bei 80° R. . . . .	35°	8,75	9,50	12,63	13,25
Argand'sche Lampe Metallcylinder bei 80° R. . . . .	35°	12,00	16,25	14,37	18,37
Argand'sche Lampe Metallcylinder bei 80° R. . . . .	35°	11,00	11,00	14,37	14,63

Alle diese Veränderungen des Unterschiedes der thermoskopischen Angaben beim Entfernen des Rufsüberzuges wären bei adiathermanen Körpern nicht hervorgetreten (s. S. 350, 351).

Sonach ist es erwiesen, daß schwarzes Glas, schwarzer Asphaltlack, eine dünne Carminschicht, Postpapier und Elfenbein unter den bezeichneten Umständen in der That *diatherman* waren.

Die großen Verschiedenheiten, welche sich beim Durchgange durch rothes, blaues Glas, Alaun, Steinsalz, Kalkspath und Gyps herausstellen (S. 360, 361, I. Tab.), als man jene

Wärmequellen.	Ablenkung durch directe Einstrahlung der Wärme- quellen.	Ablenkung
		rothem Glase 1mm,5.
Ein adiathermaner Körper, zwischen 25° und 80° R. (s. S. 360, I. Tabelle) . . .	35°	10,12
Die Hand, zwischen 23° R. und 28°,5 R.	35°	10,17

Nimmt man hierzu die Erfahrung, daß die strahlende Wärme verschiedener Körper (bei übereinstimmender Intensität) eine und dieselbe Substanz auch in gleichem Grade erwärmt, wie sie eine und dieselbe diathermane auf gleiche Weise durchdringt, so ist das Gesamtergebn dieser Beobachtungen: *daß die von den verschiedensten, bisher untersuchten, festen Körpern bei ungleicher Dicke und ungleicher Beschaffenheit ihrer Oberfläche ausgesandte Wärme durch*

dem Einschalten von:

mit Carmin überzogenem Papier 0mm,15 dick.		Postpapier 0mm,05 dick.		Elfenbein 1mm,7 dick.	
berufst.	unberufst.	berufst.	unberufst.	berufst.	unberufst.
14,75	16,75	15,63	19,25	8,75	10,37
17,75	16,87	17,63	18,25	8,87	9,25
17,37	19,63	18,37	22,25	10,00	11,87
21,25	19,87	21,13	20,50	10,87	10,50

Substanzen den Strahlen der Argand'schen Lampe aussetzte, rührten also nur von der sie durchdringenden Wärme, nicht aber davon her, daß die von ihnen *ausgesandte* in ungleichem Verhältniß durch die genannten Medien hindurchgegangen wäre.

3. Aus den nachfolgenden Zahlen ergiebt sich, daß auch die durch den Lebensproceß entwickelte Wärme, z. B. die von der Hand ausgestrahlte auf gleiche Weise, wie die früher untersuchten (S. 353 bis 363) von den diathermanen Medien hindurchgelassen wird<sup>1)</sup>.

nach dem Einschalten von:

blauem Glase 1mm,4.	Alaun 1mm,4.	Steinsalz 4mm,4.	Kalkspath 3mm,7.	Gyps 1mm,4.
9,22	3,92	20,62	7,22	8,75
9,17	3,92	20,66	7,25	8,66

die uns bis jetzt zu Gebote stehenden Mittel als gleichartig erkannt worden ist, auf welche Weise sie auch, innerhalb der Gränzen dieser Versuche (d. h. zwischen 25 und 90° R.), in ihnen erregt worden seyn mag.

Mit Berücksichtigung dieser Thatsache, wonach ein Kör-

- 1) Hiermit ist zugleich Forbes's Meinung (diese Annalen, Bd. 51, S. 93) widerlegt, daß die von siedendem Wasser und die von der Hand ausgesandte Wärme als verschiedenartig zu betrachten seyen.

Körper stets *Wärme derselben Art* aussendet, so verschieden immer die ihn erwärmenden Strahlen seyn mögen (s. besonders S. 355 bis 358), erscheint die Bemerkung des ersten Abschnitts erklärlich, daß auch sein *Ausstrahlungsvermögen*, welches die *Menge* jener Wärme bedingt, unter diesen veränderten Umständen *ein und dasselbe* ist (S. 347 bis 351).

Für die *Bestimmung der specifischen Wärme* ist jenes Resultat nicht ohne Interesse. Absorbirte nämlich das Eis im Calorimeter <sup>1)</sup> die von verschiedenen Substanzen ausgestrahlte Wärme schon innerhalb der bezeichneten Temperaturgränzen auf ungleiche Weise <sup>2)</sup>, d. h. von einer constanten Wärmemenge einen größeren oder geringeren Antheil, je nachdem sie von dem einen oder anderen Körper ausgeht, so würde die geschmolzene Eisquantität kein reines Maafs für die von verschiedenen Substanzen ausgestrahlte Wärmemenge seyn, auf deren Berechnung diese ganze Bestimmung beruht.

Die mitgetheilten Resultate führen ausserdem auf ein *neues Mittel zu untersuchen, ob ein Körper Wärmestrahlen überhaupt hindurchlasse oder nicht*.

Bei den ersten Untersuchungen in dieser Beziehung schlofs man auf die Diathermanität gewisser Substanzen daraus, daß man, bei ihrem Einschalten vor einer Wärmequelle, Wirkungen auf das Thermoskop erhielt, welche nicht von der eigenen Erwärmung der zwischengestellten Medien herrühren konnten, entweder, weil man diese für das Instrument un wahrnehmbar gemacht hatte, oder weil jene Wirkungen durch die Mittel geschwächt wurden, welche die Absorption erhöhten (s. S. 210, Note 3, S. 226 und 227).

Diese Methode setzte jedoch eine gewisse Stärke der Durchstrahlung voraus, und wäre z. B. in Fällen, wie die oben

1) Lavoisier und Laplace: *Mém. de l'Acad. des Sciences (à Paris)* 1780, p. 355 seqq.

2) Wie diels bei verschiedenen Wärmestrahlen der Fall ist. (Melloni: Diese Annalen, Bd. 44, S. 357 bis 365.)

oben (S. 359 bis 367) betrachteten, nicht anwendbar gewesen, in denen man es nur mit geringen Antheilen frei durchstrahlender Wärme zu thun hatte. Für diese bediente ich mich daher des bereits (S. 363 bis 367) beschriebenen Verfahrens, d. h. ich untersuchte an den eingeschalteten Substanzen zuerst die Wirkungen der Absorption bei verschiedenen Wärmequellen allein, indem ich die directe Durchstrahlung der Wärme durch einen Rußüberzug verhinderte, machte alsdann die Durchstrahlung möglich und schloß aus den nun beobachteten Wirkungen, ob sie in der That zur Absorption hinzugetreten war, oder nicht.

Das neue Mittel, welches dem vorigen Nichts an Empfindlichkeit nachgiebt, hat den Vorzug, die zu prüfende Substanz nicht dem Berufen auszusetzen. Es wird sich am deutlichsten an einem Beispiel darstellen lassen.

Gesetzt, man solle entscheiden, ob Elfenbein diatherman ist, oder nicht.

Zu dem Ende erwärme man irgend eine als adiatherman bekannte Platte, z. B. von Holz, Pappe oder Kohle, dergestalt durch die Strahlen einer Argand'schen Lampe, daß ihre Ausstrahlung gegen die Säule durch ein Diaphragma hindurch eine bestimmte Ablenkung, z. B. von  $35^{\circ}$  am Multiplicator hervorbringt. Darauf schalte man vor dem Thermoskop, diesseits des durchbrochenen Schirms, eine diathermane Substanz ein. Die Nadel weicht alsdann zurück, z. B. beim rothen Glase von  $1^{\text{mm}},5$  Dicke auf  $10^{\circ},25$ . Ebenso wie mit der adiathermanen Fläche verfähre man mit der Elfenbeinplatte. Man bringe sie in eine solche Stellung zur Argand'schen Lampe und zur Thermosäule, daß, wie vorher, eine Abweichung der Galvanometernadel um  $35^{\circ}$  erzeugt wird, welche in diesem Falle möglicherweise, außer von der Erhitzung der Elfenbeinplatte, von der durch sie hindurchgehenden Wärme der Flamme herrühren kann. Es fragt sich nun, ob die Wärmestrahlen, welche die Nadel unter solchen Umständen auf  $35^{\circ}$  abgelenkt haben, die diathermane Substanz in demselben Verhältniß durchdringen werden, wie die vorher von der adiathermanen Fläche aus-

gesandten, d. h. ob man auch jetzt z. B. beim Einschalten des rothen Glases einen Rückgang der Nadel auf  $10^{\circ},25$  erhalten wird. Ist dieß der Fall und in ähnlicher Weise an allen übrigen diathermanen Medien, deren man sich zur Prüfung bedient, z. B. auch beim blauen Glase, Alaun, Steinsalz, Kalkspath und Gyps, so ist auch die Elfenbeinplatte adiatherman. Denn nur dann treten, wie wir wissen (s. S. 356 und 357), keine Verschiedenheiten in dieser Beziehung auf. Gehen aber die Wärmestrahlen das zweite Mal nicht auf dieselbe Weise, wie vorher, durch die diathermanen Körper hindurch, erhält man auch nur bei einer einzigen eine andere Ablenkung nach dem Einschalten wie vorher, so ist dieß ein Beweis für die Diathermanität der Elfenbeinplatte. — Die Beobachtung ergab  $13^{\circ},62$  beim Einschalten des rothen Glases und ähnliche Verschiedenheiten bei den anderen diathermanen Substanzen (S. 360, 361 I. Tab.). Das Elfenbein war also diatherman. Das Kriterium zur Entscheidung jener Frage ist sonach kurz dieß:

»Ist die Wärme, welche an der zu prüfenden Platte austritt, wenn sie den Strahlen einer Argand'schen Lampe ausgesetzt wird, mittelst Durchstrahlung nicht von der Wärme irgend eines als adiatherman bekannten Körpers zu unterscheiden, so ist die Platte selbst adiatherman. Treten Verschiedenheiten auf, so ist sie diatherman.«

Dieser Satz konnte erst aufgestellt werden, seitdem man wufste, daß die eigene Wärme verschiedener Substanzen dergleichen Unterschiede nicht herbeiführt.

Die Temperatur der verglichenen Körper darf dabei  $90^{\circ}$  R. natürlich nicht überschreiten (s. S. 222 und 223).

Daß es nicht gleichgültig ist, ob man sich zu dieser Untersuchung einer Argand'schen Lampe oder irgend einer andern Wärmequelle bedient, ist aus den in der II. Tab. S. 360, 561 mitgetheilten Versuchen zu ersehen, in denen adiathermane und diathermane Körper nicht von einander zu unterscheiden waren, wenn man, bei übrigens gleichem Verfahren, die Argand'sche Lampe mit einem auf  $80^{\circ}$  R. erhitzten Metallcylinder vertauschte.

»Indeß könnte man auch die gegebene Substanz zuerst

einer Argand'schen Lampe, und dann einer Wärmequelle von  $80^{\circ}$  R. aussetzen, und untersuchen, ob die in beiden Fällen an ihr austretenden Wärmestrahlen die diathermanen Medien auf gleiche oder ungleiche Weise durchdringen. Im ersten Falle wäre sie adiatherman (vergl. mit einander die Tabellen S. 356 und 357); im zweiten diatherman (vergl. mit einander die Tabellen S. 360 und 361).“

Wir haben also in der That ein neues sicheres Mittel zur Entscheidung der Frage nach der Diathermanität eines Körpers gewonnen, und sind im Stande seine Empfindlichkeit in hohem Grade zu steigern, weil es dabei nicht mehr darauf ankommt, die eigene Wärme der untersuchten Substanz vom Thermoskop fern zu halten, es also gestattet ist, die Wärmequelle beliebig stark auf sie einwirken zu lassen.

## II. *Ueber die täglichen Veränderungen des Barometers in der heißen Zone; von H. Dove.*

(Aus dem Monatsbericht der Acad. 1846. März.)

In einer vor 15 Jahren in diesen Ann., Bd. 22, S. 219 und 493, erschienenen Abhandlung hat der Verf. durch Berechnung der Beobachtungen in Apenrade gezeigt, daß wenn man vom Gesamtdruck der Atmosphäre die Elasticität der Dämpfe abzieht, die nun übrigbleibenden täglichen Veränderungen des Drucks der trocknen Luft eben so wie die der Elasticität des Dampfs eine vierundzwanzigstündige Periode befolgen, und zwar in der Weise, daß die Spannkraft der Dämpfe um dieselbe Zeit ihr Maximum erreicht, wo der Druck der Luft am kleinsten wird und umgekehrt, und daß diese beiden Extreme nahe mit der Zeit der größten und kleinsten täglichen Wärme zusammenfallen. Beziehen wir daher beide getrennte Curven auf eine geradlinige Abscissenaxe, so erscheinen beide ohne Wendungspunkte, nur kehren sie ihren convexen Scheitel nach entgegengesetzten Seiten. Am Barometer aber beobachten wir die Curve der Elasticität des Wasserdampfs bezogen auf die Curve des Drucks der trocknen Luft als Abscissenaxe, und wir erhalten daher eine Curve, welche gegen eine geradlinige Abscissenaxe in der einen Hälfte des Tages ihren convexen, in der andern ihren concaven Scheitel zukehrt.

Stellen sich die täglichen Oscillationen des Barometers dem Meere nahe liegender Orte als ein Interferenzphänomen analog den Quadraturfluthen des Meeres dar, so sind diese Oscillationen im Innern der Continente hingegen ein Coïncidenzphänomen analog den Fluthen der Syzygien. An Orten nämlich, welche fern vom Meere liegen, an welchen also kein bei Tage eintretender Seewind das ergänzen kann, was der Courant ascendant den unteren Schichten an Feuchtigkeit entführt, wird die Curve der Elasticität des Wasserdampfs sich an die Curve des Drucks der trocknen Luft



anschließen, indem beide nach der wärmeren Tageszeit hin sich senken, da sowohl trockne Luft als Wasserdampf durch den aufsteigenden Luftstrom in die Höhe geführt werden und seitlich abfließen. Man hat für einen Ort des entschiedenen Continentalklimas daher zu erwarten, daß das Maximum des Morgens für den gesammten am Barometer gemessenen Druck der Atmosphäre wegfalle, wie es bei Orten in der Nähe der See nur für den von der Elasticität des Wasserdampfs gesonderten Druck der trocknen Luft stattfindet. Diese auffallende Erscheinung tritt nun auch wirklich, wie ich in einer der Academie im Juli 1841 vorgelegten Arbeit (Bericht 1841, S. 254) gezeigt habe, im Innern von Sibirien hervor.

Es ist unmittelbar klar, daß zwischen jenen beiden Extremen des See- und Continentalklimas ein allmählicher Uebergang stattfinden wird, und so zeigt es sich denn in der That. Hr. Kupffer hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, daß Petersburg dieselben Verhältnisse zeigt als Apenrade, und später haben die stündlichen und zweistündlichen Beobachtungen von Plymouth, Greenwich und Brüssel dieß noch evidentester bestätigt. Mühlhausen, Halle, Prag, München, Ofen entfernen sich von diesen einfachen Verhältnissen immer mehr im Verhältniß ihrer größern Entfernung vom atlantischen Ocean, während, wie Sabine gezeigt hat, Toronto unmittelbar am Ufer des Ontario und unter den Einfluß der nahe gelegenen Wasserspiegel des Erie- und Huronensees wiederum weit mehr als Prag sich den Verhältnissen der Seeküste anschließt (*Report of the British Association 1844, p. 42*). Diese Uebergangsformen sind daher nicht, wie einige Physiker irrthümlicherweise geglaubt haben, eine Widerlegung der Ansicht des Verf., sondern vielmehr eine evidente Bestätigung derselben, denn wenn die täglichen Barometerveränderungen aus der Zusammenwirkung des Druckes der trocknen Luft- und Dampfatmosphäre entstehen, so ist eben von selbst klar, daß sie sich stark modificiren müssen, wenn wir uns von den Küsten in das Innere des Continents begeben. Dieß hat der Verf.

bereits in seiner ersten Abhandlung entschieden ausgesprochen, aus der er daher sich folgende Stelle (Pogg. Ann., Bd. 22, S. 493) zu entlehnen erlaubt: »An allen Orten, wo durch einen lebhaften Courant ascendant mehr Feuchtigkeit nach oben abgeführt wird, als durch die gesteigerte Verdampfung ersetzt werden kann, wo also die Curve der Elasticität des Dampfes an ihrem convexen Scheitel eine Einbiegung erhält, wird das Fallen des Barometers nach dem Minimum des Nachmittags hin stärker seyn als an Orten, wo diefs nicht stattfindet, und es ist wahrscheinlich, dafs diese Unterschiede an den einzelnen Orten von der Menge des vorhandenen Wassers und von der Lebhaftigkeit des aufsteigenden Luftstromes abhängen werden. Um nicht mißverstanden zu werden, bemerke ich daher, dafs ich über die Modificationen, welche durch diese Bedingung in der Curve der Elasticität des Dampfes entstehen können, mich jeder Vermuthung enthalte. Die bisherigen Berechnungen deuten auf sehr erhebliche Unterschiede für Orte des Continental- und Seeklimas; welches aber die täglichen Veränderungen des Druckes der Dampfatosphäre in einer weiten Sandwüste seyn mögen, möchte, ohne Beobachtungen feststellen zu wollen, ein müßiges Unternehmen seyn.« Dafs einige Physiker aus diesen klar ausgesprochenen Worten herausgelesen haben, der Verf. behaupte, alle Erscheinungen seyen genau so, wie in Apenrade, ist ihm vollkommen unbegreiflich, dafs er aber die Bestätigung seiner Theorie für das Innere der Continente nicht eher geben konnte, als bis Beobachtungen vorhanden waren, liegt eben so nahe. Dem Verf. schien es nur zweckmäfsig auch hier erst abzuwarten, bis die Natur sich evident ausspricht. Halbe Untersuchungen führen nirgends zu etwas, am wenigsten in der Meteorologie.

Das für die täglichen Veränderungen Gesagte gilt in gleicher Weise für die jährlichen, wie der Verf. ausführlich in der der Academie im October 1842 vorgelegten Arbeit (Bericht 1842, S. 305) gezeigt hat.

Außerdem ist es klar, dafs es ein vollkommen vergeb-

liches Unternehmen ist, die Gröfse der täglichen Oscillationen des Barometers ohne Berücksichtigung der hier geltend gemachten Sonderung als eine Function der geographischen Breite darzustellen. Diefs hat Hr. Forbes mit der jeden Naturforscher ehrenden Offenheit anerkannt, indem er im *Meteorological Report* erklärt, seine mühsame, in dieser Hinsicht unternommene Arbeit sey vergeblich gewesen. Auch spricht sich Colonel Sabine ganz eben so darüber aus, als der Verf. es früher (Bericht 1841, S. 284) gethan hatte.

Dennoch fehlte bis jetzt eine wesentliche Prüfung der Ansicht des Verf., nämlich von Orten des tropischen Klimas, wo die täglichen Oscillationen bekanntlich am grössten und am regelmäfsigsten sind. Die Ergänzung dieser Lücke ist dem Verf. erst jetzt möglich. Die der Academie heute vorgelegte Arbeit enthält, aufser weiteren und vollständigeren Belegen für die gemäfsigte Zone, auch die Untersuchung einer ächt tropischen Station, nämlich Javas.

Unter dem Titel: *Vervolg der meteorologische Waarnemingen te Buitenzorg op Java*, enthält das erste Stück des zwölften Theils der *Nieuwe Verhandelingen der eerste Klasse van het Nederlandsche Institut* eine Fortsetzung der mit dem September 1841 beginnenden Beobachtungen des Hrn. Onnen, welche in einem früheren Bande veröffentlicht worden waren. Die Beobachtungsstunden des ersten Jahres waren 6, 12, 3, 6, 12, also zu Untersuchungen der täglichen Oscillation weniger geeignet. In der zweiten Reihe vom October 1842 bis Februar 1844 sind 6, 9, 3 $\frac{1}{2}$ , 10 die Stunden, an welchen Barometer, Psychrometer, Himmelsansicht und Windfahne gleichzeitig beobachtet wurden. Die Sonderung der Luft und Dampfatosphäre führt zu folgenden Ergebnissen:

18.71	44.71	41.71	40.71	39.71	38.71
19.71	45.71	42.71	41.71	40.71	39.71
20.71	46.71	43.71	42.71	41.71	40.71
21.71	47.71	44.71	43.71	42.71	41.71
22.71	48.71	45.71	44.71	43.71	42.71
23.71	49.71	46.71	45.71	44.71	43.71
24.71	50.71	47.71	46.71	45.71	44.71
25.71	51.71	48.71	47.71	46.71	45.71
26.71	52.71	49.71	48.71	47.71	46.71
27.71	53.71	50.71	49.71	48.71	47.71
28.71	54.71	51.71	50.71	49.71	48.71
29.71	55.71	52.71	51.71	50.71	49.71
30.71	56.71	53.71	52.71	51.71	50.71

## J a v a.

## Barometer 700mm +.

	6.	12.	3.	6.	12.
Januar	36,80	36,54	35,15	36,02	36,97
Februar	35,62	35,74	34,89	35,29	35,99
März	34,91	34,62	33,73	34,34	35,31
April	35,24	35,00	34,00	34,59	35,89
Mai	34,88	34,68	33,56	34,15	35,27
Juni	35,20	35,08	34,08	34,43	35,46
Juli	35,70	35,53	34,59	34,70	35,90
August	35,94	35,69	34,60	34,95	36,32
September	35,83	35,60	34,39	34,66	35,69
October	36,78	36,63	34,80	35,96	36,80
November	35,63	36,57	34,22	35,08	35,82
December	35,00	35,10	33,68	34,38	35,31

## Elasticität der Dämpfe. Millim.

	6.	12.	3.	6.	12.
Januar	18,00	20,17	20,25	19,52	18,45
Februar	18,03	20,56	20,15	19,89	19,06
März	17,41	19,41	19,36	19,33	18,47
April	17,32	20,05	20,26	19,43	18,53
Mai	17,13	19,44	19,83	19,69	18,61
Juni	16,49	18,55	19,59	18,79	18,15
Juli	15,63	16,32	17,44	17,61	17,29
August	16,18	17,60	18,29	18,05	17,65
September	16,13	17,29	17,45	17,79	17,68
October	17,32	18,70	18,17	18,77	18,47
November	17,83	20,03	19,94	18,91	18,36
December	17,55	19,33	19,89	19,28	18,51

## Trockne Luft 700mm +.

	6.	12.	3.	6.	12.
Januar	18,80	16,37	14,90	16,50	18,52
Februar	17,59	15,18	14,74	16,40	16,93
März	17,50	15,21	14,27	15,01	16,84
April	17,92	14,95	13,74	15,16	17,36
Mai	17,75	15,24	13,73	14,46	16,66
Juni	18,71	16,53	14,49	15,64	17,31
Juli	20,07	19,21	17,15	17,09	18,61
August	19,76	18,09	16,31	16,90	18,67
September	19,70	18,31	16,93	17,87	18,01
October	19,46	17,93	16,63	17,19	18,33
November	17,80	15,54	14,28	16,17	17,46
December	17,45	15,77	13,79	15,05	16,80

## Mittel der zweiten Reihe.

	Temp. C.	Baromet.	El. d. D.	Tr. Luft.
Januar	23,79	35,47	18,89	16,58
Februar	24,04	36,15	18,66	17,49
März	24,12	35,24	19,03	16,21
April	24,79	35,61	18,58	17,03
Mai	24,89	34,44	19,33	15,11
Juni	—	—	—	—
Juli	24,34	35,82	17,15	18,67
August	24,69	36,32	18,29	18,03
September	25,03	36,29	17,02	19,27
October	24,98	36,26	17,94	18,32
November	24,66	34,87	18,56	16,31
December	24,73	36,35	18,44	17,91

Barometer 700<sup>mm</sup> +.

	6.	9.	3 $\frac{1}{2}$ .	10.
Januar	35,91	36,75	35,03	36,68
Februar	36,17	37,05	34,80	36,56
März	34,25	35,06	32,96	34,85
April	35,53	36,44	34,52	35,94
Mai	34,34	35,08	33,49	34,86
Juni	—	—	—	—
Juli	35,83	36,70	34,63	36,10
August	36,34	37,11	35,19	36,63
September	36,35	37,11	35,09	36,60
October	36,21	37,17	35,10	36,57
November	34,76	35,56	33,81	35,38
December	36,28	37,06	35,26	36,79

## Elasticität der Dämpfe. Millim.

	6.	9.	3 $\frac{1}{2}$ .	10.
Januar	17,88	19,25	19,68	18,72
Februar	17,74	19,03	19,57	18,29
März	17,82	19,43	20,16	19,08
April	17,36	18,62	19,85	18,49
Mai	17,83	19,12	21,03	19,32
Juni	—	—	—	—
Juli	15,45	16,91	18,23	18,02
August	16,49	17,40	19,15	18,12
September	15,67	16,85	18,07	17,49
October	16,94	18,04	18,76	18,01
November	17,45	18,76	19,31	18,72
December	17,20	18,58	19,51	18,46

Trockne Luft 700<sup>mm</sup> +.

	6.	9.	3 $\frac{1}{2}$ .	10.
Januar	18,03	17,50	15,35	17,96
Februar	18,43	16,02	15,23	18,27
März	16,44	15,63	12,80	15,77
April	18,17	17,82	14,67	17,45
Mai	16,51	15,96	12,46	15,54
Juni	—	—	—	—
Juli	20,38	19,79	16,40	18,08
August	19,85	19,71	16,04	18,51
September	20,68	20,26	17,02	19,11
October	19,27	19,13	16,34	18,56
November	17,31	16,80	14,50	16,66
December	19,08	18,48	15,75	18,33

Durch die Combination beider Reihen sieht man, daß auch hier das bei dem Barometer äußerst deutlich ausgesprochene Morgenmaximum für die gesonderten Atmosphären vollkommen verschwindet, und daß überhaupt in der ganzen Krümmung von 6 Uhr Morgens bis Mitternacht weder in der Curve der trocknen Luft, noch in der der Elasticität des Wasserdampfs sich ein Wendungspunkt zeigt. Die zweite Beobachtungsreihe ergibt nämlich:

	Luft.	Dampf.
6	18,56	17,07
9	17,92	18,36
3 $\frac{1}{2}$	15,16	19,39
10	17,66	18,43
Mittel	17,32	18,31

die erste aber:

	Luft.	Dampf.
6	17,71	17,09
12	16,53	18,95
3	15,08	19,23
6	16,12	18,92
12	17,63	18,27
Mittel	16,61	18,49

also durch Verbindung beider als Abweichung vom Mittel:

	Luft.	Dampf.
6	+1,17	-1,32
9	+0,60	+0,05
12	-0,08	+0,46
3	-1,53	+0,74
3 $\frac{1}{2}$	-2,16	+1,08
6	-0,49	+0,43
10	+0,34	+0,12
12	+1,02	-0,22

Die Beobachtungen von Java beantworten daher die unter den *Problems solved and to be solved* im Jahre 1843 aufgeworfene Frage des aus den HH. Herschel, Whewell, Peacock, Airy, Lloyd und Sabine bestehenden Committee der British Association: *has Mr. Dove's resolution of barometric fluctuation into two elements received any confirmation*, entschieden bejahend.

Zeigen die für Java erhaltenen Resultate auf das Bestimmteste, daß die für die periodischen Veränderungen der gemäßigten Zone gegebene Erklärung auch in der tropischen Zone als ausreichend sich bewährt, so ist doch damit nicht gesagt, daß an allen Stationen derselben das Phänomen in so ungetrübter Einfachheit auftreten wird. Wir besitzen vielmehr bereits Beobachtungen einer Station, wo es sich verwickelter darstellt.

Colonel Sabine hat in einer, bei der Versammlung der Naturforscher in Cambridge vorgelesenen Abhandlung, welche eben unter dem Titel *on some points in the meteorology of Bombay* in London erschienen ist, die Beobachtungen, welche Hr. Buist in dem *Report on the Meteorological Observations made at Colaba Bombay* publicirt hat, in Beziehung auf die täglichen Veränderungen der trocknen Luft- und Dampfatmosphäre in der täglichen Periode einer vorläufigen Berechnung unterworfen, aus welcher hervorgeht, daß der Druck der trocknen Luft eine zwölfstündige Periode befolgt, also innerhalb 24 Stunden zwei Maxima und zwei Minima erreicht. Diese Beobachtungen ergaben nämlich im Jahre 1843:

Mittlere Zeit.	Temp. F.	Barom. 29" +.	Dampf.	Trockne Luft.
18	78°,4	0,805	0",750	29",055
20	79,6	0,840	0,766	29,074
22	81,8	0,852	0,771	29,081
0	83,2	0,817	0,768	29,049
2	84,1	0,776	0,795	28,981
4	83,9	0,755	0,800	28,955
6	82,3	0,774	0,802	28,972
8	81,2	0,806	0,801	29,005
10	80,3	0,825	0,780	29,045
12	79,8	0,809	0,775	29,034
14	79,4	0,786	0,766	29,020
16	78,9	0,778	0,761	29,017
Mittel	81°,1	0,802	0",780	29",022

Hr. Sabine macht darauf aufmerksam, daß die beiden Minima des Druckes der trocknen Luft mit dem Zeitpunkt der größten Intensität des Land- und Seewindes zusammentreffen, die beiden Maxima hingegen mit dem Umsetzen des einen in den andern. Hier haben wir es also mit einem complicirten Phänomen zu thun, in welchem secundäre Ursachen mächtig in den Gang der primären eingreifen. Daß diese hier so erheblich werden, möchte sich dadurch erklären, daß das hinter Bombay sich schnell erhebende Land diese localen Luftströme energischer sich entwickeln läßt, als in Buitenzorg, wo der Land- und Seewind ebenfalls sehr regelmäsig sich zeigt, ohne die primären Wirkungen zu verdecken. Die schönen Untersuchungen des Colonel Sykes über das Klima von Dukhun haben längst gezeigt, wie schnell am Abhange der Gebirge sich hier alle meteorologischen Verhältnisse ändern, wie bedeutend also der Gegensatz der Luft über dem Lande und über der See ist.

Die Aenderungen der Richtung und Intensität des Windes sind übrigens auch in der gemäßigten Zone ein Phänomen, welches sich so innig an den Gang der täglichen Wärmeveränderungen anschließt, daß eben dies innige Anschließen ein schöner Beweis der Richtigkeit der bei der Erklärung der täglichen Oscillationen des Barometers geltend gemachten Principien ist. Da diese Aenderungen des



Windes noch in Ofen sehr merklich sind, und wie Wenckebach neuerdings gezeigt hat, in Holland vielleicht eben so erheblich hervortreten als in England, wo die registrirenden Anemometer sie zuerst evident herausgestellt haben, so liegt darin eine neue Aufforderung in der Erörterung so verwickelter Phänomene, als das hier betrachtete, durch die Untersuchung einfacher Fälle sich den Weg zu ebenen für die Erläuterung ihrer mannigfachen Complicationen.

Aus den bei der Beobachtung der täglichen Oscillation des Barometers geltend gemachten Gesichtspunkten ergeben sich nun für dieselben folgende Bestimmungen:

- 1) Die täglichen Barometerveränderungen sind eine Erscheinung des Courant ascendant, und als solche unabhängig von den durch horizontale Luftströmungen bedingten sogenannten unregelmäßigen Veränderungen des atmosphärischen Druckes. Unter den Tropen, wo diese letzteren unerheblich werden, treten sie daher unmittelbar innerhalb jeder einzelnen täglichen Periode in die Erscheinung, ausserhalb der Wendekreise erst im Mittel einer größeren Anzahl solcher Perioden durch Compensation in entgegengesetztem Sinne stattfindender größser unregelmäßiger Veränderungen. Dafs sie aber von diesen auch in jedem einzelnen Falle unabhängig sind, geht daraus hervor, dafs unter den barometrischen absoluten Extremen der unregelmäßigen Veränderungen die niedrigsten Stände sich am häufigsten zur Zeit des täglichen Minimums, die höchsten zur Zeit des täglichen Maximums finden.
- 2) Aufser den von Laplace angedeuteten *dynamischen* Ursachen nämlich:
  - a) der directen Einwirkung der Sonne und des Mondes auf die Atmosphäre,
  - b) dem periodischen Steigen und Fallen des Oceans, als der beweglichen Grundlage derselben,
  - c) der Anziehung des Meeres, dessen Gestalt veränderlich ist, auf sie,
 welche sämmtlich den physischen Ursachen gegenüber

Größen zweiter Ordnung sind, sind die *physischen Ursachen primärer und secundärer Art.*

Die *primären Ursachen* sind:

a) Die mit steigender Erwärmung zunehmende thermische Auflockerung der Luft, welche eine Erhöhung der auf das Barometer lastenden Luftsäule, und dadurch ein seitliches Abfließen in den höheren Schichten der Atmosphäre hervorruft. Sie befolgt eine 24stündige Periode.

b) Die mit steigender Erwärmung zunehmende Verdampfung der flüssigen Theile der Grundfläche der Atmosphäre. Sie befolgt ebenfalls eine 24stündige Periode, und vermehrt zu derselben Zeit den Gesamtdruck, in welcher die erste Ursache ihn vermindert.

Die *secundären Ursachen* sind:

a) Da in Bewegung begriffene Luft nicht im Moment, wo die bewegende Ursache aufhört, zur Ruhe bestimmt wird, sondern vermöge des Gesetzes der Trägheit diese Bewegung noch eine Zeit lang fortsetzt, bis Widerstand oder andere bewegende Ursachen Ruhe oder eine andere Bewegung erzeugen, so werden die Maxima der Wirkung auf das Barometer im Allgemeinen erst später eintreten als die Extreme der thermischen Ursachen.

b) Das Abfließen der Luft in den oberen Schichten eines bestimmten Beobachtungsortes influencirt auf die Nebenstationen durch eine gleichzeitige Vermehrung des Druckes an denselben. Im Allgemeinen strömt die Luft in den unteren Schichten nach der Stelle des täglichen Temperaturmaximums, in den oberen von derselben. Doch stellen sich diese Strömungen natürlich nur als Modificationen der jedesmal gerade herrschenden Richtung dar. Die Intensität der unteren Strömung befolgt eine mit der Zunahme der Temperatur übereinstimmende Periode.

c) Eine auf einem einzelnen Berge, nicht einem Plateau, gelegene Station erhält durch das Aufsteigen unterer Luftschichten eine Vermehrung der über ihrem Barometer befindliche Luftmenge. Hierdurch kann die primäre Wirkung zuletzt vollkommen verdeckt werden, ja eine concave Krümmung der Curve des Druckes in eine convexe verwandelt werden (Buet, St. Bernhard, Rigi, Faulhorn).

3) Je größer die tägliche Temperaturveränderung, desto größer ist auch die Wirkung derselben auf den gesonderten Druck der Atmosphäre der trocknen Luft; diese nimmt also zu an demselben Ort vom Winter nach dem Sommer hin, und eben so ab vom Aequator nach den Polen. Die Curve dieses Druckes kehrt innerhalb vierundzwanzig Stunden ihre convexe Seite der Abscissenaxe zu, und hat ihr Minimum um die Zeit des täglichen Wärmemaximums. Nur wo alternirende horizontale Luftströme in der täglichen Periode energisch auftreten, kann, wie es in Bombay der Fall ist, diese Curve innerhalb vierundzwanzig Stunden zwei Maxima und zwei Minima erhalten. Aber auch an anderen Orten wird durch solche secundäre Wirkungen seitlicher Einflüsse verhindert werden, daß der Druck der trocknen Luft zu einer bestimmten Stunde des Tages eine einfache Function ihrer Temperatur sey. Diefß wird stets nur annähernd stattfinden.

4) Die Elasticität des Dampfs bildet eine convexe Curve ohne Wendepunkt, wenn hinlänglich Wasser an der Grundfläche vorhanden ist (Apenrade, Plymouth, Greenwich, Brüssel, Toronto), erhält aber bei mehr im Inneren der Continente und fern von großen Süßwasserspiegeln gelegenen Stationen zur Zeit der höchsten Tageswärme eine concave Einbiegung (Mühlhausen, Halle, Prag, Ofen). Periodische, innerhalb des Tages eintretende Niederschläge, wie sie in den heißen Zonen während der Regenzeit oft äußerst regelmäßig sich zeigen, müssen auf die Gestalt der Curve ebenfalls modifi-

rend einwirken. Abwechslung von Land- und Seewinden steigert die convexe Krümmung der Elasticitätscurve.

5) Durch Combination der Wirkungen beider Atmosphären, wie wir sie am Barometer beobachten, können daher drei Fälle eintreten:

- a) eine vollständige Compensation,
- b) ein Ueberwiegen der Steigerung der Elasticität des Dampfes über die Auflockerung der Luft,
- c) ein Ueberwiegen der letzteren über die erstere.

Nur der dritte Fall scheint sicher empirisch festgestellt, wenn man die Beobachtungen der Polarexpeditionen nicht etwa dem zweiten zuschreiben will. Aus dem früher Erörterten geht aber unmittelbar hervor, daß die am Meeresufer eine zwölfstündige Periode befolgenden täglichen Oscillationen des Barometers mit zwei gleich weit abstehenden Maximis und Minimis im Innern der Continente (Sibirien) immer mehr in die Form der Curve des Druckes der trocknen Luft mit einem Maximum und einem Minimum in vierundzwanzig Stunden übergehen. Die täglichen Oscillationen des Barometers, welche am Meere ein Interferenzphänomen sind, werden im Inneren der Continente ein Coïncidenzphänomen. Formeln, welche die Gröfse der täglichen Oscillationen als Function der geographischen Breite darstellen, haben daher nur einen Werth, wenn man Orte des entschiedenen Seeklimas mit einander vergleicht, oder Orte des entschiedenen Continentalklimas.

6) Die Gröfse der täglichen barometrischen Oscillationen ist zunächst eine Function der Gröfse der täglichen thermischen Oscillation, da sie aber auf beide Atmosphären in ungleichem oder gleichem Sinne wirken kann, so können sehr verschiedene Fälle eintreten:

- a) Sie nimmt ab, wenn die Elasticität der Dämpfe sich mehr steigert als die thermische Auflockerung der Luft. Diefs geschieht in Hindostan im Sommer bei dem Eintreten des Südwestmousson (Calcutta, Bombay, Pounah); in Madras hingegen und der gan-

zen

zen Coromandalküste in den Wendemonaten October und November, wo bei dem Umsetzen des Mousson in die entgegengesetzte Richtung die heftigsten Regen herabstürzen.

b) Sie nimmt zu, wenn die convexe Krümmung der Elasticitätscurve in den heißesten Tagesstunden eine Einbiegung erhält, wird daher desto erheblicher, je mehr wir uns vom Meere aus in das Innere der Continente hineinbegeben, und an vielen Stellen dieses Uebergangs im Sommer, wo der lebhaftere Courant ascendant mehr Feuchtigkeit nach oben entführt, als von unten ersetzt wird.

c) Sie bleibt unverändert, wenn die convexe Krümmung der Elasticitätscurve sich eben so steigert, als die concave des Druckes der trocknen Luft. Daraus erklärt sich unmittelbar, warum die Gröfse der täglichen Oscillation sich an Orten der gemäßigten Zone in der jährlichen Periode nicht so stark verändert, als man nach der Aenderung der thermischen Oscillation erwarten sollte. Diese Aenderung der Gröfse ist nämlich für die einzelnen Atmosphären sehr bedeutend, da sie aber für beide in demselben Maafse zunimmt, so bleibt der Unterschied gleich zunehmender Gröfsen nahe derselbe.

Die detaillirten numerischen Belege für die hier ausgesprochenen Sätze, welche hier des Raumes wegen wegbleiben müssen, gründen sich auf Berechnung der dem Verfasser zugänglichen Beobachtungen der Stationen, an welchen gleichzeitig Barometer und Hygrometer beobachtet worden sind. Unberücksichtigt mußten dabei alle die Beobachtungen bleiben, bei welchen aus Mangel an Hygrometerbeobachtungen die Mittel zur Sonderung beider Atmosphären nicht vorhanden waren. Solche Beobachtungen können für hypsometrische Zwecke brauchbar seyn, in Beziehung auf die täglichen Oscillationen haben sie wahrscheinlich nur den Zweck zu zeigen, daß man auf diesem Wege das Problem nicht weiter zu fördern im Stande ist. Diefs

scheint aber bereits so vollständig erwiesen, daß neue Belege unnöthig erscheinen.

### III. Ueber das Gesetz für die latente Verdampfungswärme; von Hrn. C. C. Person.

(Compt. rend., T. XXIII, p. 524.)

Im J. 1843 hatte ich die Ehre der Academie eine Abhandlung vorzulesen <sup>1)</sup>, worin ich anzeigte, daß die latente Verdampfungswärme gleich sey für Substanzen, die bei gleicher Temperatur siedend, und daß sie bei den übrigen sich nach den Siedpunkten richte. Ich stützte mich hiebei auf vier Bestimmungen von Dulong und von Hrn. Depretz, so wie auf zehn von mir, die, ohne denselben Werth zu besitzen, mir dennoch hinreichend zum Erweise des Gesetzes zu seyn scheinen. In einer der letzten Sitzungen haben die HH. Favre und Silbermann der Academie neue Bestimmungen überreicht, die im Allgemeinen mit dem oben genannten Gesetz übereinstimmen, wie man aus folgender Tafel erschen kann, wo ich diese latenten Wärmen auf Atomgewichte, bestehend, wie beim Wasser, aus zwei Volumen, bezogen habe. Die Formeln setzen voraus:  $O=1$ ,  $H=0,125$  und  $C=0,75$ . Die Siedpunkte wurden mir von den HH. Favre und Silbermann mitgetheilt:

Substanzen.	Zusammensetzung.	Siedpunkt.	Latente Wärme.	
			Atomgewicht.	Gewichtseinheit.
Aether . . . . .	$C_4 H_5 O$	35°,6 C.	421,3	91,1
Holzgeist . . . . .	$C H_2 O$	66,5	527,7	263,8
Essigäther . . . . .	$C_4 H_4 O_2$	74,0	582,0	105,8
Alkohol . . . . .	$C_2 H_3 O$	78,4	598,8	208,3
Buttersaures Methylen	$C_3 H_5 O_2$	93,0?	556,5	87,3
Wasser . . . . .	$H O$	100	603,0	536,0
Ameisensäure . . . . .	$C_2 H_2 O_4$	100,0	694,0	120,7
Baldrianäther . . . . .	$C_{10} H_{11} O$	113,0	685,0	69,4
Essigsäure . . . . .	$C_2 H_2 O_2$	120,0	382,0	101,9

1) Annalen, Bd. 65, S. 426.

Substanzen.	Zusammensetzung.	Siedpunkt.	Latente Wärme.	
			Atomgewicht.	Gewichtseinheit.
Baldrianalkohol . . . . .	$C_3 H_6 O$	132°,0 C.	606,8	121,4
Terpenthinöl . . . . .	$C_{20} H_{16}$	156,0	584,0	68,7
Tereben . . . . .	$C_{20} H_{16}$	156,0	571,0	67,2
Citronenöl . . . . .	$C_{20} H_{16}$	165,0	595,0	70,0
Buttersäure . . . . .	$C_4 H_4 O_2$	164,0	632,0	114,9
Baldriansäure . . . . .	$C_5 H_5 O_2$	175,0	660,0	103,5
Kohlenwasserstoff . . . .	$C_{12} H_{12}$	198,0	629,0	59,9
Kohlenwasserstoff . . . .	$C_{15} H_{15}$	255,0	783,0	59,7
Aethalalkohol . . . . .	$C_{16} H_{17} O$	360,0 ?	884,0	58,4

Bei Durchsicht dieser Tafel wird man finden, dafs die latente Wärme im Allgemeinen zunimmt, so wie der Siedpunkt steigt; indess giebt es Ausnahmen davon, die einer Erklärung bedürfen. Die grösste bemerkt man bei der Essigsäure. Sie erklärt sich leicht durch die von den HH. Cahours und Bineau gefundenen Resultate über die Dichte des Dampfes dieser Säure <sup>1)</sup>, die beim Siedpunkte eine solche ist, dafs das ganze Atomgewicht 7,5, statt 4 Volumen zu entsprechen, nicht einmal 3 entspricht. Nimmt man an, es entspreche 2,5 Volumen, so müfste man  $\frac{4}{3}$  des Atomgewichts, d. h. 6, nehmen, um das zwei Volumen entsprechende Gewicht zu haben, und dann würde man 611 für die latente Wärme erhalten, wodurch die Anomalie verschwände.

Im geringeren Grade ist ohne Zweifel dieselbe Berichtigung auf andere Substanzen anwendbar. So scheint für die Buttersäure, die bei 164° C. kocht, die latente Wärme 632 etwas zu klein zu seyn; allein die Dichte ihres Dampfes ist auch gröfser gefunden, als es die Rechnung angiebt. Das buttersaure Methylen bietet eine Abweichung in demselben Sinne dar, so dafs die Analogie erlaubt, sie derselben Ursache zuzuschreiben. Auch ist zu bemerken, dafs die Menge, die ich von dieser Substanz besafs, so gering war, dafs über ihren Siedpunkt einige Unsicherheit blieb.

Bei der Ameisensäure erklärt sich der Ueberschufs natürlich durch eine geringe Menge Wasser, welches die HH.

1) Annalen, Bd. 63, S. 593 und 596; Bd. 65, S. 420.

Favre und Silbermann darin fanden. Bei gleichem Gewichte ist die latente Wärme dieser Säure nur ein Viertel von der des Wassers, so dafs drei Procent Wasser hinreichen würden, den beobachteten Ueberschuß zu erklären. Indefs fragt sich, ob nicht die Ameisensäure einige Unregelmäßigkeit in der Dichte ihres Dampfes darbiete.

Das Terpenthinöl zeigt eine bedeutende Anomalie, die indels verschwindet, wenn man für die latente Wärme bei der Gewichts-Einheit die von Hrn. Despretz gefundene Zahl 76,8 annimmt. Wahrscheinlich ist dieselbe Berichtigungsweise für die beiden andern isomeren Substanzen gültig.

Kurz, die wichtigsten Anomalien lassen sich erklären, und daraus darf man schliessen, dafs bei den in obiger Tafel enthaltenen Substanzen die latente Verdampfungswärme die Ordnung der Siedpunkte befolge. Diefs will sagen, die Wärme, welche erfordert wird, um diese Substanzen unter gleichem Druck zu verdampfen, ist gleich, wenn das erzeugte Volum gleich ist, und sie ist kleiner oder gröfser, je nachdem das erzeugte Volum kleiner oder gröfser ist.

#### IV. *Lösung eines Problems über das Schmelzen der Legirungen; von C. C. Person.*

(*Compt. rend. T. XXIII, p. 626.*)

Die Bestimmung der zum Schmelzen einer Legirung nöthigen Wärme aus der, welche einer ihrer Bestandtheile erfordert, ist ein Problem, welches man beim gegenwärtigen Zustand der Wissenschaft noch nicht zu lösen versteht, welches man aber leicht löst mittelst der Principien, die ich die Ehre hatte der Academie in einer früheren Abhandlung auseinanderzusetzen <sup>1)</sup>. Ich will daher als eine Bestätigung dieser Principien hier diese Lösung geben.

1) S. 302 dieses Bandes d. Annalen.



Als Beispiel will ich zunächst die d'Arcet'sche leichtflüssige Legirung nehmen. Ich verstehe darunter diejenige, welche d'Arcet i. J. 1775 beschrieb, und welche sich durch eine merkwürdige Stabilität von mehrern anderen leichtflüssigen Legirungen unterscheidet, die oft unter demselben Namen mit ihr verwechselt sind. D'Arcet setzte sie aus 8 Th. Wismuth, 5 Th. Blei und 3 Th. Zinn zusammen, was mit einer auffallenden Genauigkeit 3 Atomen Wismuth, 2 At. Blei und 2 At. Zinn, also  $\text{Bi}_3\text{Pb}_2\text{Sn}_2$  entspricht, so daß d'Arcet zu einer Zeit auf atomistische Verhältnisse verfiel, wo man diese noch nicht kannte.

Viele Legirungen, obwohl nach atomistischen Verhältnissen gebildet, zersetzen sich, wenigstens theilweise, während sie erstarren. Das ist besonders der Fall bei der aus 2 At. Wismuth, 1 At. Blei und 2 At. Zinn oder  $\text{Bi}_2\text{PbSn}_2$  gebildeten, welche, wie die wahrhafte Legirung d'Arcet's, in siedendem Wasser schmilzt. Die Zersetzung verräth sich im Allgemeinen dadurch, daß ein in die flüssige Legirung getauchtes Thermometer seinen Gang so verlangsamt, daß man wohl sieht, es finde hier eine Wärmeentwicklung durch partielle Erstarrung statt. Bisweilen geschieht, wie Rudberg gezeigt hat <sup>1)</sup>, die Zersetzung so scharf, daß man während der Erstarrung zwei feste Punkte unterscheidet, und das ist gerade der Fall bei der falschen Legirung d'Arcet's, deren ich eben erwähnte. Was die wahre betrifft, so bleibt sie während ihrer Erstarrung stabil und besitzt bei 96° C. einen recht festen Erstarrungspunkt. Uebrigens kann man die stabilen Legirungen ohne Thermometer erkennen. Sie bleiben nämlich, wie die reinen Metalle, bis zu ihrem Erstarrungspunkt vollkommen flüssig; die Kruste, welche sich an den Wänden des Tiegels bildet, ist hart, krystallisirt nett und läßt sich mit dem Rest nicht zu einem Teige vermengen. Die Legirungen dagegen, die sich zersetzen, nehmen, ehe sie hart werden, eine teigige Consistenz an, was andererseits seinen Vortheil haben kann, wie man dies an dem Bleigießserloth sieht, welches inner-

1) Annalen, Bd. 18, S. 240.

halb eines Intervalls von 76 Graden so teigig bleibt, daß man es nach Art des Gypses (*plâtre*) anwenden kann.

Bei den Legirungen, die sich beim Erstarren zersetzen, hält es begreiflich schwer genau zu wissen, was die Schmelzwärme sey. Ich habe daher mit stabilen Legirungen gearbeitet, und zunächst mit der eben erwähnten d'Arcet'schen. Nachdem ich gefunden, daß man 14,3 Wärmeeinheiten (*calorie*) zum Schmelzen von 1 Grm. Zinn gebraucht, 12,4 zu dem von 1 Grm. Wismuth und 5,15 zu dem von 1 Grm. Blei, fragte ich mich, wie viel man zum Schmelzen von 1 Grm. der Legirung gebrauchen werde. Macht man die Rechnung nach der allgemein angenommenen Idee, daß die latente Wärme eine constante Gröfse sey, so findet man 10,4 Wärmeeinheiten. Wenn man aber den Versuch anstellt, so findet man nur 6. Dieser ungeheure Unterschied läßt sich unmöglich Beobachtungsfehlern zuschreiben, wenn man mit 400 oder 500 Grammen arbeitet. Im Gegentheil stimmt das Finden einer zu kleinen Gröfse sehr gut mit dem in meiner Abhandlung ausgesprochenen Grundsatz, daß der Wärmeverbrauch zum Schmelzen eines Körpers variire mit der Temperatur, bei welcher das Schmelzen geschieht, so daß dieser Verbrauch kleiner ist, wenn der Körper bei einer niedrigeren Temperatur schmilzt. Deshalb schmelzen Zinn, Wismuth und Blei bei 96° statt bei 235°, 270° und 332. Nimmt man jenen Grundsatz an, so hat es nichts Auffallendes, daß 6 Wärmeeinheiten statt 10,4 ausreichen, nimmt man ihn aber nicht an, wie will man diesen kleineren Wärmeverbrauch erklären? Ich sehe kein anderes Mittel als einen gegenseitigen Einfluß der Metalle zu Hülfe zu nehmen, Molecularattractionen, die ohne Zweifel einen Antheil an dem Phänomen haben, aber da sie nicht meßbar sind, nur eine vage Erklärung liefern. Dagegen gelangt man zu einer scharfen und numerischen Erklärung, wenn man von dem oben genannten Grundsatz ausgeht, denn dieser sagt nicht nur, daß der Wärmeverbrauch um so geringer sey als das Schmelzen bei einer niedrigeren Temperatur geschieht, sondern läßt diesen Ver-

brauch auch numerisch bestimmen. Freilich ist die Formel  $(160+t)\delta=l$ , welche dieser Verbrauch liefert, bisher nur an nicht-metallischen Substanzen, wie Wasser, Schwefel, Phosphor, Salze, bewährt; allein aus der Probe, welcher wir sie unterwerfen werden, geht hervor, daß sie auch für Metalle gültig ist.

In dieser Formel ist  $t$  die Temperatur, bei welcher das Schmelzen geschieht, z. B.  $332^{\circ}$  für das Blei, wenn es allein schmilzt; sie beträgt nur  $96^{\circ}$ , wenn es in der d'Arcey'schen Legirung schmilzt;  $l$  ist der zum Schmelzen erforderliche Wärmeverbrauch, eine mit  $t$  veränderliche Zahl von Wärmeeinheiten; endlich ist  $\delta$  der Unterschied  $C-c$  der specifischen Wärmen im flüssigen und starren Zustand. Es handelt sich hier, wie ich gezeigt habe, um den flüssigen Zustand im Fall der Ueberschmelzung, was für die Metalle bewirkt, daß man  $C$  nicht durch einen directen Versuch haben kann. Allein die Formel selber giebt diesen Werth oder einfacher den von  $\delta$ , wenn man darin zwei zusammengehörige Werthe von  $t$  und  $l$  setzt. Für das Zinn z. B. hat man  $t=235$  und  $l=14,3$ , woraus  $\delta=0,0362$ . Aus diesem Werth von  $\delta$  ist leicht, die zum Schmelzen des Zinns bei irgend einer Temperatur, z. B. bei  $96^{\circ}$ , erforderliche Wärmemenge zu berechnen, und man findet somit 9,3 Wärmeeinheiten. Durch dieselbe Rechnung findet man für das Wismuth 7,382 und für das Blei 2,7. Jetzt hat man nur noch diese drei Zahlen proportional der Menge eines jeden Metalls in der Legirung zunehmen. Dadurch erhält man etwas weniger als 6,3 Wärmeeinheiten, was mit dem Versuch, der 6 giebt, auffallend übereinstimmt. Der Unterschied von 0,3 ist klein genug, um ihn Beobachtungsfehlern zuzuschreiben, wenn man erwägt, wie viele Data in die Aufgabe eintreten; überdies ist möglich, daß der gegenseitige Einfluß der Metalle das durch die Formel  $(160+t)\delta=l$  ausgedrückte Gesetz etwas abändere.

Eine ähnliche Prüfung habe ich für die Legirung  $\text{Pb Sn}_2$  Bi vorgenommen; sie schmilzt bei  $145^{\circ}$ , und ihre specifische Wärme im starren Zustande ist von Hrn. Regnault be-

stimmt worden. Für die latente Wärme giebt die Rechnung 7,85 Einheiten und der Versuch 7,63, so dafs der Unterschied also nur 0,2 Wärmeeinheiten beträgt; dies ist nur  $\frac{1}{10}$  der zu messenden Gröfse.

Diese Legirung ist nicht so stabil bei verschiedenen Temperaturen, wie d'Arcet's Legirung; sie hat keinen so scharfen Erstarrungspunkt wie letztere. Ich beschäftige mich mit Untersuchung der wahrhaft stabilen Legirungen, um diese Prüfungen zu erweitern. Das Verfahren der Untersuchung ist ganz einfach. Das Bleigieserloth z. B., bestehend aus 1 At. Zinn und 1 At. Blei, zeigt statt eines Erstarrungspunktes eine lange Erstarrungslinie, d. h. die Erstarrung geschieht, statt bei einer bestimmten Temperatur, innerhalb eines sehr grofsen Temperatur-Intervalls. Füge ich ein Atom Zinn hinzu, so zieht sich dieses Intervall zusammen, füge ich noch eins hinzu, so reducirt sich das Intervall beinahe auf einen Punkt, nämlich  $183^{\circ},7$ . Ich habe sonach  $\text{PbSn}_3$ , welches ich als stabil betrachte. Das Verfahren läuft also darauf hinaus, dafs man, geleitet durch den Gang des Thermometers bei der Erstarrung, gewisse Mengen in atomistischen Verhältnissen hinzusetze.

Kurz man sieht, dafs es möglich ist, die zum Schmelzen einer Legirung nöthige Wärme zu bestimmen, wenn man die für jeden der Bestandtheile erforderliche kennt. Die Lösung dieser Aufgabe bestätigt natürlich die Folgerungen, die ich aus meinen Versuchen über die Schmelzung gezogen habe, namentlich das durch die Formel  $(160+t)\delta=l$  ausgedrückte Gesetz.

V. *Versuch einer Erklärung der Büschel, die mit bloßem Auge im polarisirten Lichte sichtbar sind;*  
*von Hrn. J. T. Silbermann.*

Assistenten von Hrn. Pouillet.

(*Compt. rend.*, T. XXIII, p. 629.)

Die meisten Physiker sahen oder kennen schon die gelben Büschel, welche das polarisirte Licht dem bloßen Auge zeigt. Diefs Phänomen ist vor einiger Zeit von Hrn. Haidinger in Poggendorff's Annalen beschrieben worden <sup>1)</sup>, wo Derselbe, nach Anführung der berühmten Physiker, die auf dem Felde der Lichtpolarisation eine so reiche Ernte gethan haben, hinzufügt: »Hin und wieder bleibt wohl noch eine kleine Aehrenlese, und als Beitrag zu solcher dürfte ein directes Erkennen des polarisirten Lichts mit bloßem Auge, ohne ein Instrument oder irgend ein Werkzeug zu Hülfe zu nehmen, nicht uninteressant seyn.« Hr. Haidinger hat das Phänomen hinsichtlich seiner Anwendung auf Krystallographie sehr ausführlich behandelt, scheint aber, was seinen Ursprung betrifft, dasselbe noch nicht genugsam analysirt zu haben.

Ich werde versuchen hier eine solche Analyse zu geben, und dem Urtheile der Physiker und Physiologen der Academie zu unterwerfen. Zunächst will ich auseinandersetzen, worin das Phänomen besteht, und wie man es am leichtesten beobachtet.

Betrachtet man den Himmel oder weisse Wolken, oder irgend ein weisses oder blaß violettes, nicht zu stark beleuchtetes Feld und bringt rasch ein Nicol'sches Prisma vor das Auge, so gewahrt man dadurch ein eigenthümliches Phänomen an eben dem Ort, wo der Gesichtsstrahl endet, ohne übrigens zu suchen oder das Auge anzustrengen.

Dreht man nun das Prisma, während man immer hin-

1) Bd. 63, S. 29; Bd. 67, S. 435; Bd. 68, S. 73 und 305.

durchsieht, rasch um etwa  $90^\circ$  um seine Axe, so wird man mit Erstaunen wahrnehmen, dafs das Phänomen sich auch dreht, um eben so viel als man das Prisma gedreht hat, so dafs es immer die Richtung der grofsen Diagonale von der dem Auge zugewandten Fläche des Prismas behält.

Was man sieht besteht aus zwei sehr blafsgelben Flecken, die beim ersten Male gewöhnlich sehr schwer wahrzunehmen sind, und die, einmal gesehen, fast vollständig verschwinden, wenn man sie zu lange betrachten will, die man aber nach einer plötzlichen Bewegung sogleich wieder erblickt, sey es, dafs man das Auge aufs Neue vor das Prisma bringt, oder dafs man dieses, wie eben gesagt, um seine Axe dreht.

Diese beiden Flecke liegen in Richtung der grofsen Diagonale, haben zwischen ihren äufsersten Rändern einen Winkel von  $5^\circ$  bis  $5^\circ,5$  und zwischen sich von ungefähr  $1^\circ,5$ . Näher betrachtet scheinen sie blofs durch eine Art von Zusammenschnürung getrennt, hervorgebracht durch die gegenüberstehenden Stücke des Feldes, das sein ursprüngliches Ansehen behalten hat, und sie besitzen die Gestalt zweier Büschel, deren verwaschene Ränder gerade dort, wo der Gesichtsstrahl endet, und wo zugleich der mittlere Punkt zwischen beiden Flecken ist, fast den Zusammenhang verlieren. Von dieser Gestalt hat das Phänomen den Namen *Büschel* (*houppes*, *verges*, *aigrettes*) erhalten.

Bekanntlich fängt das Nicol'sche Prisma die ordentlichen Strahlen auf, und läfst nur die außerordentlichen hindurch, und die Polarisationssebene dieser letzteren Strahlen liegt in der grofsen Diagonale vom Querschnitt des Prismas. Diefs Zusammenfallen der Richtung der Flecken mit der Polarisationssebene ist für Hrn. Haidinger ein Mittel gewesen, die Richtung der Polarisationssebene irgend eines polarisirten Lichts unmittelbar zu erkennen, mag nun dieses Licht von einem Nicol'schen Prisma, von einem schwarzen Spiegel, von einem doppeltbrechenden Prisma (welches die Erscheinung in jedem Bilde giebt, aber winkelrecht auf einander, wie das seyn muß, da die Polarisationssebenen der

ordentlichen und außerordentlichen Strahlen sich rechtwinklich kreuzen), oder endlich von einem Turmalin, oder dem polarisirten blauen Himmel herkommen.

Man begreift, wie nützlich diese Beobachtung beim Studium der Krystalle seyn könne, auf welches Hr. Haidinger sie insbesondere angewandt hat. Ein aufmerksames und geübtes Auge sieht selbst quer gegen die vorige Richtung der Büschel, d. h. in der Polarisationsebene des ordentlichen Strahls, und mit dem früheren Phänomen von demselben Mittelpunkt ausgehend eine schwache blauviolette Farbe complementär zu dem Gelb der Flecke. Diese complementäre Farbe hat gleiche Gestalt wie die gelben Flecke, ist aber sehr schwer zu sehen.

Diese verschiedenen Erscheinungen ließen mich vermuthen, daß das Ganze sich durch die Methode nachahmen lassen werde, deren man sich für gewöhnlich zum Beobachten der Farben bei Krystallen in den Polarisationsapparaten bedient. Die Methode besteht bekanntlich darin, daß man den zu prüfenden Krystall zwischen zwei polarisirende Apparate bringt, also z. B. zwischen zwei Nicol'sche Prismen. Ist der Krystall z. B. eine Kugel von gekühltem Glase und sind die Polarisationsebenen beider Prismen einander parallel (der Fall der Nicht-Auslöschung des Lichts), so sieht man gleichfalls in der Mitte eine gelbe Farbe, denn bekanntlich fangen alle diese Färbungen mit einem Strohgelb an. Dreht man das Ocularprisma um  $90^\circ$ , so wird diese Farbe durch Violett, ihre complementäre, ersetzt.

Bekanntlich giebt es fein geaderte oder gestreifte Agate, die das Licht ziemlich gut polarisiren. Ersetzt man das Ocularprisma durch einen solchen Agat, so sieht man im Allgemeinen nichts am Phänomen geändert, ausgenommen, daß die Polarisationsebene des Agats den Streifen parallel ist.

Fänden wir, statt dieses parallel gestreiften Agats, einen, dessen Streifen, statt parallel zu seyn, von einer centralen Axe aus ringsum fortgingen, und bedienten wir uns

desselben wie des vorhergehenden, so würden wir das Phänomen der Haidinger'schen Lichtbüschel sehen, nur vermuthlich intensiver.

Es scheint also, als ersetze unser Auge zugleich das gekühlte Glas und den strahlenförmig gestreiften Agat.

Ich war sehr begierig zu sehen, ob diese Ansicht gegründet sey, ob wir in der That in unserem Organ einen durchsichtigen Körper finden können, der, wie das gekühlte Glas, die Eigenschaft des Doppelbrechens besitze. Allein die Krystalllinse genügt vollständig dieser Bedingung, denn nach den entscheidenden Versuchen des Hrn. Brewster mit Krystalllinsen von Thieren erzeugt sie chromatische Polarisation wie unser gekühltes Glas.

Ich habe diese polarisirende Wirkung der Krystalllinse durch den Versuch bestätigt. Es leidet also keinen Zweifel, daß der Effect der Linse das gekühlte Glas im vorhergehenden Versuch ersetzt. Allein, wie ist im Auge ein Instrument zu finden, welches das ihm durch die Krystalllinse modificirt zukommende polarisirte Licht analysirt? oder wie ist der von dem Versuch mit dem Agat geforderte eigenthümlich gestaltete Polarisator nachzuweisen, welcher der Bedingung genügt, auf alle von der ursprünglichen Polarisationsebene annehmbare Azimuthe anwendbar zu seyn, und zugleich ein Intervall ohne Wirkung übrig zu lassen, was zur Erzeugung zweier getrennten Büschel nöthig ist, während das gekühlte Glas und der Agat nur einen und denselben Fleck von analogem Gelb gäben.

Man wird schon errathen, daß meine Voraussetzung die seyn müsse: es befinde sich im Auge hinter der Krystalllinse ein Gewebe, gebildet aus strahlenförmig, nach allen Richtungen von der Axe fortlaufenden Fasern, oder eins, dessen Totaleffect ein solcher, und dem des angenommenen Agats mit divergirenden Lamellen oder Fibern analog sey.

Um diese Voraussetzung zu bewähren, konnte ich mich an Keinen besser wenden, als an den geschickten Physiologen Hrn. Papenheim, welcher sich speciell mit der Ana-



tomie und der mikroskopischen Untersuchung der verschiedenen Theile des Auges beschäftigt.

Hr. Papenheim zeigte mir an Krystalllinsen von Thieren verschiedener Klassen, daß diese strahlenförmig faserige Structur von der Natur auf die entschiedenste Weise verwirklicht sey, und daß sie der Krystalllinse selbst in deren ganzen Tiefe angehöre, ohne sie in der Hyaloid-Kapsel zu suchen, welche sie einhüllt und von filzigem Gewebe ist. Der hintere Theil der Krystalllinse dient demnach als Analysirer für den vorderen, oder vielmehr das polarisirte Licht wird durch die ganze Dicke der Krystalllinse zugleich modificirt und analysirt.

Ueberdies zeigte er mir, daß die Krystalllinse nicht nur ein von der Nachbarschaft der Axe nach allen Richtungen divergirendes faseriges Netz darbietet, sondern daß sich in der Glasfeuchtigkeit, welche die Kammer zwischen der Krystalllinse und der Retina ausfüllt, membranöse concentrische Schichten befinden, welche im frischen Zustande sichtbar sind, und sich nach Art faseriger Membranen zerreißen lassen, Wände bildend, die, wie er vermuthet, diese Kammer in verschiedenen Richtungen durchziehen, um sie in Art von spindelförmigen Räumen abzutheilen. Auch nach dieser Betrachtungsweise würde die allgemeine oder resultirende Anordnung der faserigen Scheidewände eine Masse seyn, deren Projection die Form von strahlenförmigen Netzen darböte. Hr. Papenheim, lebhaft interessirt für diese eigenthümliche Organisation der Glasfeuchtigkeit, die vielleicht vom optischen Experiment gefordert würde, falls die Krystalllinse allein das von ihm modificirte Licht nicht hinreichend analysiren könnte, hat sich vorgenommen, in Betreff dieser Structur neue Untersuchungen zu machen.

Wie dem auch sey, ich glaube bewiesen zu haben, daß das Auge für sich hinreicht, einen Apparat zu constituiren, der das Licht erst zu polarisiren und dann zu analysiren vermag. Denn außer der Krystalllinse kann hier die durchsichtige Hornhaut, wie alle organische Gewebe, die Rolle einer doppeltbrechenden Substanz spielen. Ich habe dies

an der Cornea des Ochsen bestätigt gefunden; sie gab mir polarisirtes Licht von sehr merklichen Farben, die der der Lichtbüschel analog waren.

Die polarisirende und analysirende Eigenschaft der dünnen Platten des parallel faserigen oder blättrigen Agats ist durch Hrn. Brewster und durch Alle, die sich mit der Optik beschäftigten, außer Zweifel gesetzt worden. Herr Babinet hat, glaube ich, zuerst auf die Thatsache aufmerksam gemacht, daß die Polarisationssebene des durchgelassenen Lichts parallel ist der Richtung der Fasern, übereinstimmend mit dem Resultat seiner Untersuchungen über die Wirkung der faserigen Mittel auf das natürliche Licht.

Ich betrachte demnach die strahligen Fasern der Krystalllinse als einen natürlichen Analysirer in allen möglichen Richtungen. Der Anblick der Figuren, welche in dem großen Werke von Thomas Young die organische Structur der Krystalllinse darstellen und Hr. Babinet die Güte hatte mir zu zeigen, hat mich in meiner Betrachtungsweise vollends bestärkt: Allein das Bemerkenswerthe in meiner Erklärung ist, daß der Mittelpunkt der strahligen Fasern der Krystalllinse nicht auf das polarisirte Licht wirken muß. Erst in einem gewissen Abstand dieß- und jenseits dieses Punkts äußert sich die Wirkung des strahligen Gefüges, und dieß erklärt den doppelten Farbenraum, den doppelten Büschel, welchen ein Agat oder ein parallel faseriges Gewebe immer einfach hervorbringen würde, und nicht unterschiedlos in allen Richtungen, wie es das Auge zufolge meiner Erklärung thut.

Aus Vorstehendem glaube ich kann man folgern:

1) Daß die durchsichtige Hornhaut und der vordere Theil der Krystalllinse, wie deren ganze Masse, eine doppeltbrechende Structur besitzen und die gewöhnlichen Farben der chromatischen Polarisation zu geben fähig sind.

2) Daß die strahlig-faserige Structur der Krystalllinse uns einen Analysirer darbietet, der seine Wirkung in allen möglichen Richtungen ausüben muß, und dabei in der Mitte einen neutralen Raum übrig läßt, wo das Licht des Feldes nicht polarisirt wird, und folglich farblos bleibt.

3) Dafs möglicherweise die gleichfalls strahlige, zellige und faserige Structur der Glasfeuchtigkeit eben so wirke, wie die Structur der Krystalllinse.

4) Dafs bei Annahme dieser Hypothese begreiflich wird, wie nothwendig, wenn das Auge auf ein hinreichend polarisirtes Feld gerichtet wird, zwei farbige Büschel erscheinen müssen, mit complementären Farben in rechtwinklichen Richtungen, und wie dieß Phänomen sich gleich bleiben muß, in welches Azimuth man auch die Polarisationssebene drehe.

5) Endlich, dafs es auch keine Schwierigkeit mehr habe, den merkwürdigen Umstand zu erklären, dafs nicht alle Augen gleich fähig sind, das Haidinger'sche Phänomen zu sehen, oder, wenn man will, hervorzubringen.

---

## VI. *Ueber eine Abänderung des Phänomens der Haidinger'schen Farbenbüschel;* *von Dr. Botzenhart in Wien.*

(Aus einem Briefe an Hrn. Arago. — *Compt. rend.*, T. XXIV, p. 43.)

---

**H**ält man eine dichroskopische Lupe <sup>1)</sup> dergestalt, dafs die beiden Bilder über einander erscheinen, betrachtet so ein weisses Papier, und fixirt während einiger Augenblicke und ausschliesslich bald das eine, bald das andere Bild, so erblickt man, nach einigem Wechsel, die Haidinger'schen Büschel sehr gut.

Ich will nun zu der Abänderung dieses Phänomens übergehen. Bringt man zwischen das Auge und die dichroskopische Lupe eine winkelrecht gegen die Axe geschnittene Quarzplatte und betrachtet wie eben gesagt, so sieht man:

1) Eine Ablenkung in der Richtung der Büschel, eine mehr oder weniger grofse, nach der Linken oder Rechten, je nach der Dicke der Platte und je nachdem der Quarz

1) *Annalen*, Bd. 65, S. 4.

die Polarisationssebene nach der Linken oder Rechten dreht. Von dieser Ablenkung kann man sich überzeugen, wenn man abwechselnd die Quarzplatte schnell fortnimmt und wieder hinstellt. Nimmt man zwei Quarzplatten von gleicher Dicke, aber eine rechts- und eine linksdrehende, und bringt beide zwischen Auge und Lupe, so behalten die Büschel die Richtung, welche sie ohne Platten hatten.

2) Ausser den gelben und violetten Büscheln sieht man auch, wenn man sich einer dünnen Platte bedient, *rothe* und *grüne* Büschel, kann also gleichzeitig Büschel von vier verschiedenen Farben erblicken. Die Büschel von gleicher Farbe liegen in den beiden Bildern der Oeffnung senkrecht über einander. Es giebt Platten, welche nur die rothen und grünen Büschel zeigen, andere, welche nur gelbe und violette darbieten, und noch andere, welche zugleich gelbe, violette, rothe und grüne sehen lassen. Alles dieses hängt von der Dicke der Platten ab.

Die Erklärung dieses Phänomens beruht, glaube ich, auf der Eigenschaft des Quarzes, die Polarisationssebene des geradlinig polarisirten Lichts zu drehen; und da der Ablenkungswinkel verschieden ist nach der Farbe des Strahls, so leuchtet ein, daß die verschiedenfarbigen Strahlen nach ihrem Durchgang durch die Platte in verschiedenen Ebenen polarisirt sind; und da wir sie getrennt wahrzunehmen vermögen, so muß man, glaube ich, unserem Auge eine bisher unbekannte Eigenschaft zuschreiben, nämlich die, die Richtung der Aetherschwingungen gewissermaßen sehen zu können, eine Eigenschaft, die für die Physik des Auges nicht weniger interessant ist als die, die relative Menge der Schwingungen oder, anders gesagt, die Farben empfinden zu können.

VII. *Ueber die Abänderungen des Phänomens  
der Haidinger'schen Farbenbüschel;*  
von *Hrn. J. T. Silbermann.*

(*Compt. rend.*, T. XXIV, p. 114.)

**Hr.** Haidinger glaubt, die Richtung der gelben Büschel zeige die der Vibrationsbewegung des Lichtes an. Hr. Moigno ist entgegengesetzter Ansicht. Ich habe in meiner ersten Note (S. 396 dieses Hefts) gezeigt, daß es ein Element giebt, auf welches man sich zuvörderst beziehen muß, nämlich das des strahlig oder radial gestreiften Analysirers. Diefs Element ist die parallele Streifung, deren polarisirende Eigenschaft Hr. Babinet nachgewiesen hat. Das Licht durchdringt die Streifen, wenn sie der Polarisations-ebene parallel sind; diels beweisen die sichtbar gestreiften Agate.

Die Coincidenz des Gelbs mit dem Maximum der Intensität des Spectrums und das des Violetts mit dem Minimum scheint Hr. Moigno eine andere Erklärung des Phänomens zu geben als die meinige. Ich bemerke, in Betreff des Maximums und Minimums, daß das Roth auch ein Minimum des Spectrums ist, und daß mir das Violett hier nicht ein Minimum, sondern die complementäre Farbe des Gelbs zu seyn scheint. So wie dieses, so stimmen auch alle bisher angestellten Versuche mit meiner Voraussetzung, die, wie gesagt, darin besteht, daß die Krystalllinse ein Analysirer von zwar eigenthümlicher, aber bestimmter Gestalt ist, daß die inneren transversalen Membranen vermöge ihrer Structur das Phänomen unterstützen können, und daß die durchsichtige Hornhaut eine dazwischengestellte doppeltbrechende Platte ist.

So läßt sich auch das von Hr. Botzenhart beobachtete Phänomen auf dieselbe Erklärung anwenden. Derselbe hat beobachtet, daß senkrecht gegen die Axe ge-

schnittene Quarzplatten die Büschel ablenken, wie sie die Polarisationsebene drehen: das ist ein und dasselbe Phänomen.

Bedient man sich Haidinger's dichroskopischer Lupe, und schaltet zwischen diese und das Auge eine dünne, parallel der Axe geschnittene Platte ein, so kann man Alles voraussagen. Wenn ihre Axe  $45^\circ$  gegen die gekreuzten Ebenen der einfallenden Polarisation neigt, wirkt sie entweder nicht oder zerstört die Büschel; und wenn sie parallel oder winkelrecht zu diesen Ebenen ist, überdecken ihre Farben die der Büschel bei gewissen Krystallen, oder bringen in deren Ansehen keine Veränderung hervor, denn diese Phänomene sind etwas schwach, um sie recht deutlich wahrzunehmen. Man kann auch voraussagen, was Personen, die am Staar operirt sind, sehen werden.

1) Die durch Herausziehen der Linse Operirten werden Büschel sehen wie gewöhnlich, wenn die in der Glasfeuchtigkeit vorhandenen gestreiften Membranen noch stark genug polarisiren.

2) Die durch Niederdrücken der Krystalllinse Operirten werden, wenn diese Linse in der optischen Axe noch Licht hindurchläßt, ungeachtet des Effects der vorhergehenden Membranen, einen gelben Fleck sehen, falls die Polarisationsebene den Streifen der Linse parallel liegt, oder einen violetten Fleck, falls sie winkelrecht darauf liegt.

Es wird, glaube ich, von hohem Interesse für die Physiologie und Pathologie seyn, dieß Phänomen unter verschiedenen Zuständen des Auges zu studiren, sowohl bei Menschen als vergleichend bei Thieren verschiedener Klassen <sup>1)</sup>.

Dieses so flüchtige Phänomen zeigt an Stärke und Dauer merkwürdige Eigenthümlichkeiten. Beginnt man die Büschel z. B. durch ein Nicol'sches Prisma zu betrachten, so verschwinden sie nach sechs bis acht Secunden; dreht man dann plötzlich das Prisma um etwa  $90^\circ$ , so sieht man sie besser in ihrer neuen Lage, aber nur auf vier bis fünf Secunden;

1) Wie bei Thieren? ist nicht recht abzusehen. P.

nach einer zweiten Drehung von  $90^\circ$  sieht man sie noch besser und wieder in alter Lage, aber während einer noch kürzeren Zeit, zwei oder drei Secunden. Fernere Drehungen ermüden endlich das Auge und löschen das Phänomen immer mehr aus. Hier zeigt sich, daß der Vorgang im Auge aus zwei verschiedenen Operationen besteht, die zu analysiren interessant wäre im Vergleich zu den Phänomenen des Contrastes, dessen Intensität bisweilen fast dieselbe ist.

Bisher scheint mir nichts der Hypothese zu widersprechen, die ich, gestützt auf bekannte Thatsachen, über die polarisirenden Eigenschaften des Auges aufgestellt habe.

### VIII. Ueber die Farbenringe beim Durchsehen durch gewisse farbige Flüssigkeiten; von A. Löwe.

(Mitgetheilt aus den Berichten von den Versammlungen der Freunde der Naturwissenschaften in Wien.)

Hr. Bergrath Haidinger gab Nachricht von einer *optischen Beobachtung* des K. K. Hrn. General-Münzprobirers A. Löwe. Er bemerkte dabei, daß neue Modificationen von Erscheinungen, selbst wenn sie sich unmittelbar an Bekanntes anschließen, oft einen eigenthümlichen sonderbaren Charakter an sich tragen, der ihre wahre Natur problematisch erscheinen läßt, und eben dahin gehören die *farbigen Ringe*, welche man *beim Durchsehen durch gewisse farbige, aber ganz klare Flüssigkeiten* wahrnimmt.

Hr. General-Münzprobirer Löwe theilte vor wenigen Tagen die Beobachtung mit, daß man beim Hindurchsehen durch eine in einer cylindrischen Glasflasche aufbewahrte Lösung von Chromchlorid in Wasser, auf grünem Grunde violette Ringe erblickt, man mag das Auge in der Richtung des Durchmessers der Flasche, oder in einer andern beliebigen Richtung halten, wenn man nur noch das Grün der Auflösung vor sich sieht, das dem Violet zur Grundlage

dient. Man kann die Gröfse der Ringe etwa mit der Iris des Auges vergleichen, der innere Raum erinnert an die Pupille, doch scheint der Durchmesser meistens etwa den dritten Theil des Durchmessers des Ringes auszumachen.

Es ist übrigens für die Lebhaftigkeit der Beobachtung gänzlich gleichgültig, ob man die Flasche mit der Auflösung unmittelbar vor das Auge hält, oder ob man sie in die Entfernung des deutlichsten Sehens bringt. Zwischen zwei parallelen Seiten einer breiten vierseitigen Flasche zeigten sich die Ringe gleichfalls sehr deutlich. Nun wurden auch andere Flüssigkeiten untersucht, und zwar zuerst solche, die, wie das Chromchlorid bei gröfserer Verdünnung grün, mehr concentrirt roth erscheinen, wie der Chrom-Alaun, auch das grüne mangansaure Kali bei seinem Uebergange in die rothe Färbung durch Oxydation. Die Ringe des letzteren zeigten sich violett, wie jene des Chromchlorids, aber die Ringe des Chrom-Alauns, dessen Auflösung selbst sich etwas mehr in's Blaue zog, hatten eine deutliche indigblaue Farbe.

Je länger man in einer festen Richtung durch die Auflösung hindurchsieht, um so mehr schwindet die Lebhaftigkeit der Erscheinung, und das ganze Gesichtsfeld erscheint gleichfarbig. Aber das Auge ist nun durch den Eindruck des bisher Beobachteten gereizt. Betrachtet man von der grünen Auflösung weg eine weifse Wand, so erblickt man einen deutlichen Ring von complementärer Farbe, also grün, und zwar etwas gelblich nach den violetten Ringen des Chromchlorids, von einem deutlicher gelblichen Ton nach den blauen des Chrom-Alauns. Die Sättigung des Auges mit dem gleichfarbigen Eindrücke einer Mauerwand erhöht ihrerseits wieder abwechselnd die Lebhaftigkeit der Erscheinung der Ringe.

Andere grüne durchsichtige Mittel, wie Kupferchlorid, essigsames Kupfer, gaben keine Ringe, sondern in der Seheaxe einen etwas lebhafter gefärbten Fleck, der dann auch, wenn man das Auge gegen die Wand richtete, einen entsprechenden lebhafteren complementärfarbigem Fleck her-



vorbrachte. Rothe, gelbe durchsichtige Mittel gaben gleiche Resultate.

Die oben erwähnten Flüssigkeiten gehören auch in die Klasse derjenigen, für welche Herschel die Benennung von *dichromatischen Mitteln* <sup>1)</sup> angewendet hat, und eben auf dieser Eigenschaft scheint die größere Lebhaftigkeit der beobachteten Erscheinung zu beruhen. Bei einem vollkommen gleichfarbigen, oder um es genauer auszudrücken, bei einem *einfarbigen* Mittel, das nur den, einem einzigen gefärbten Lichtstrahl entsprechenden Farbenton in's Auge gelangen läßt, wird die dünnste Stelle die hellste seyn, und die darum herumliegenden werden gleichförmig, aber auch gleichfarbig, nur durch Hell und Dunkel unterschieden, in der Helligkeit abnehmen.

Bei den oben erwähnten *dichromatischen Mitteln* ist der Fall etwas verschieden. Es muß dabei noch hervorgehoben werden, daß besonders bei denjenigen, welche Grün und Violett zeigen, die zwei Farben zugleich auch die *complementären* sind, die *zufälligen* mit mehreren Physikern, die *physiologischen* Farben Göthe's. Sieht man nun durch ein solches dichromatisches Mittel hindurch, so wird die Netzhaut zunächst der Sehaxe mit einer gewissen Stärke des Eindrucks gereizt. Die anliegenden Theile derselben werden eben dadurch zur Aufnahme des complementären Eindrucks mehr vorbereitet. Da aber dieser ebenfalls in dem Mittel vorhanden, aber nur durch die stärkere Wirkung der Grundfarbe überwältigt war, so tritt er sogleich hervor, und zwar gleichförmig an allen Seiten, aber nur für eine dem mittleren gleichförmigen Raume entsprechende Breite, also ringförmig; der weiter entfernte Theil bringt einen weniger lebhaften Eindruck hervor.

Der Vorgang läßt sich mit Beziehung auf die Beschaffenheit der durch dichromatische Mittel gebildeten Spectra auch so darstellen. Die gewöhnlichen farbigen Mittel haben nur *ein* Maximum von Licht. So werden grüne immer

1) Vom Licht. Uebersetzt von Dr. J. C. Eduard Schmidt. Stuttgart und Tübingen 1831. S. 251.

reiner grün, je dicker sie werden, wie grüne Gläser, grüne Nickel-, zum Theil Kupferlösungen u. s. w. Die dichromatischen haben zwei Maxima beim Chromchlorid, das eine im Grün, das andere im Roth. Ist das Auge zunächst der Sehaxe durch das eine der Maxima stärker gereizt, so tritt sogleich daneben die Wirkung des andern Maximums ein und erzeugt den Ring; die Wirkung des nicht direct Besehenen ist gleichförmig an Helligkeit und Farbe abnehmend.

Noch bleiben manche Auflösungen zu vergleichen übrig. Aber es war nun auch geboten, die gewöhnlichsten farbigen Gläser in dieser Beziehung zu untersuchen. Die meisten zeigten keine oder wenig bemerkliche Resultate, höchstens einen etwas dunkleren Fleck, durch den größeren Reiz in centraler Richtung hervorgebracht; grüne Gläser einen gelblichen, violette Mangangläser blau, so wie die Töne durch Aufeinanderlegen in mehreren Platten gestimmt erscheinen.

Aber die blauen Kobaltgläser, die bekanntlich nach Herschel zwei Maxima der Farben haben, zeigten die Ringe mit ungemeiner Deutlichkeit. Oft habe ich in dem hellsten inneren Felde noch einen abgesonderten dunkeln Punkt bemerkt. Bekanntlich kann man die zwei Maxima der Farben sehr deutlich erscheinen machen, wenn man durch ein Prisma z. B. eine Kerzenflamme betrachtet, und zwischen das erscheinende Spectrum und das Auge das blaue Glas bringt. Man sieht bei hinreichender Dicke eine rothe, und ganz getrennt davon eine blaue Kerzenflamme. Bei dem Chromchlorid gleicherweise die zwei Bilder der Kerzenflammen, grün und roth, leicht getrennt zu beobachten.

Die Lebhaftigkeit der Ringe läßt sich noch etwas vermehren, wenn man die blauen Glasplatten oder mehrere aufeinandergelegte mehr und mehr neigt, während man fest durch sie hindurchsieht. Der Grund muß natürlich gleichförmig und hell seyn, am besten weißlichgrauer Wolkenhimmel.

Sehr deutlich bemerkt man die Ringe nach einer von Hrn. A. Löwe angegebenen Methode, wenn man das gleich-

farbige, durchsichtige Feld erst in einiger Entfernung betrachtet, nach und nach dem Auge näher bringt. Vergrößert man die Entfernung, so wird gegentheils die Erscheinung eines etwas helleren Fleckes hervorgebracht.

Sättigt man das linke Auge durch längeres Hindurchsehen durch die in der rechten Hand gebaltene blaue Glasplatte, und bringt es dann schnell auf ein mit der linken Hand in der Nähe gehaltenes weißes Papier, so ist die abklingende complementäre Farbe des Ganzen bräunlichorange mit einem hell schwefelgelben Ring.

Aber auch solche Mittel, die nur ein Maximum haben, zeigen oft die Erscheinung der Ringe. Darunter muß insbesondere die Auflösung von Kupferoxyd in Aetzammoniak erwähnt werden, deren schön blaue Farbe in den dicksten Stellen nach Herschel in Violett übergeht, indem sie den reinen violetten Strahl in allen Dicken hindurchläßt. Hier erscheinen die Ringe dunkler, blau, etwas in's Violett geneigt. In größerer Entfernung vom Auge gehalten, ist eine gleich große Fläche dunkler, näher zum Auge gebracht, wird sie lichter, aber der Ring erscheint.

---

IX. *Nachtrag zu meiner Bestimmung des Atomgewichtes der Talkerde;*  
*von Th. Scheerer in Christiania.*

---

Vor Kurzem machte ich in diesen Annalen (Bd. 69, S. 535) die Mittheilung, daß ich das Atomgewicht der Talkerde in sechs Versuchen = 251,43, 251,04, 250,69, 251,22, 250,82 und 250,61, im Mittel also = 250,97 erhielt. Baron Berzelius, den ich von diesen Versuchen in Kenntniß setzte, schrieb mir, daß es, trotz der in dieser Beziehung von mir angewendeten Vorsichtsmaßregeln, dennoch möglich sey, daß der durch Fällung der schwefelsauren Magnesia mittelst Chlorbarium erhaltene schwefelsaure Baryt nicht gänz-

lich frei von beigemengtem Talkerdesalz gewesen wäre, wodurch also das daraus abgeleitete Atomgewicht etwas zu klein ausgefallen seyn würde. Um hierüber Gewissheit zu erhalten, habe ich folgenden Versuch angestellt.

2,0065 Grm. geglühte neutrale schwefelsaure Talkerde wurden ganz auf die in meinem erwähnten Aufsatze angegebene Weise behandelt. Das Salz wurde nämlich in Wasser gelöst, und zur kochendheissen, durch Salzsäure stark sauer gemachten Solution Chlorbarium im Uebermaass zugefügt. Nachdem sich der Niederschlag aus der (während 24 Stunden an einem erwärmten und später längere Zeit an einem Orte gewöhnlicher Lufttemperatur aufbewahrten) Flüssigkeit vollständig abgesetzt hatte, wurde derselbe filtrirt, und der im Glase zurückgebliebene Niederschlag mit angesäuertem heissen Wasser überschüttet, und damit, unter öfterem Umrühren, einige Zeit in Berührung gelassen. Dieses Auswaschen im Glase wurde mehrere Male wiederholt, bis zuletzt der ganze Niederschlag auf's Filtrum gebracht und das Aussüßen desselben hier fortgesetzt wurde. Den geglühten und gewogenen schwefelsauren Baryt digerirte ich alsdann mit einer kleinen Quantität kochender Salzsäure, fügte eine grössere Quantität kochenden Wassers hinzu und filtrirte ihn abermals. Durch diese Extraction hatte derselbe, ganz wie es bei den früheren Versuchen der Fall war, sein Gewicht um einige Milligrammen vermindert. Die ganze Menge desselben betrug jetzt 3,8875 Grm., welches einer Schwefelsäuremenge von 1,337 Grm. und einem Atomgewichte der Talkerde von 250,75 entspricht.

Es kam jetzt darauf an zu ermitteln, ob jene 3,8875 Grm. schwefelsaure Baryterde, trotz der gedachten Vorsichtsmaassregeln, vielleicht dennoch durch etwas Talkerde verunreinigt waren. Zu diesem Endzweck wurden dieselben mit dem  $3\frac{1}{2}$ -fachen ihres Gewichts wasserfreien kohlen-sauren Natrons zusammengeschmolzen, die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, und der nicht darin lösliche Theil abfiltrirt und ausgewaschen <sup>1)</sup>. Darauf löste ich den-

1) In der durchgelaufenen Solution konnte keine Talkerde aufgefunden werden.

selben in Salzsäure, verdünnte die Lösung mit kochend-heissem Wasser, und schüttete diese Solution in ebenfalls erwärmte verdünnte Schwefelsäure. Nach ein Paar Tagen wurde der gebildete schwefelsaure Baryt filtrirt, sehr sorgfältig ausgesüßt und die durchgelaufene Flüssigkeit bis zu einem kleineren Volum eingedampft. Nach dem Zusatze von Ammoniak bis zur annähernden Sättigung und darauf von kohlensaurem Ammoniak entstand keine Trübung, wohl aber durch Hinzufügung von phosphorsaurem Ammoniak und einer grösseren Menge kaustischen Ammoniaks. Nach dem Erwärmen und längeren Aufbewahren der sehr ammoniakalischen Flüssigkeit, wurde die geringe Quantität der gebildeten phosphorsauren Ammoniak-Talkerde filtrirt, und nach dem Glühen daraus nicht ganz 3 Milligrm. phosphorsaure Talkerde erhalten, welches etwa 1 Milligrm. reiner Talkerde entspricht. Ob man diese nun als salzsaure oder schwefelsaure Talkerde in Rechnung bringen will, macht, bei der sehr geringen Menge derselben, nur einen ganz unbedeutenden Unterschied. Ich entschied mich für das Letztere. Das Gewicht der zuvor erhaltenen schwefelsauren Baryterde wird hierdurch von 3,8875 Grm. zu 3,8855 Grm., und in Folge davon das Atomgewicht der Talkerde von 250,75 zu 251,14 verändert.

Es war nun noch möglich, obgleich eben nicht wahrscheinlich, dafs beim Fällen der salzsauren Lösung der Baryterde und der darin vorhandenen kleinen Menge Talkerde, abermals ein Theil der Talkerde niedergeschlagen worden sey. Um auch in diesem Punkte völlig aufs Reine zu kommen, versetzte ich eine Lösung von Chlorbarium mit einer gewogenen kleinen Quantität salzsaurer Talkerde, und fügte verdünnte Schwefelsäure im Uebermaasse hinzu. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wurde eine Quantität Talkerde erhalten, welche der angewendeten so gut wie völlig gleich kam.

Da es sich also gezeigt hat, dafs die Vermuthung von Berzelius richtig ist, und dafs der Zuwachs des Atomgewichts im betreffenden Falle  $(251,14 - 250,75 =) 0,39$  beträgt, so müssen folglich die früher von mir gefundenen

Werthe einen ähnlichen Zuwachs erhalten. Dafs derselbe für diese letzteren *genau* eben so grofs sey, ist allerdings nicht gesagt; da aber das angewendete Verfahren bei allen Versuchen ein so viel wie möglich gleiches war, so kann der Fehler, den man begeht, wenn auch jedem der älteren Atomgewichte ein Zuwachs von 0,39 beigelegt wird, gewifs nur höchst unbedeutend seyn. Wir erhalten in diesem Falle folgende sieben Atomgewichte: 251,82, 251,43, 251,08, 251,61, 251,21, 251,00 und 251,14, und im Mittel aus allen 251,33, während früher 250,97 gefunden wurde.

Das von mir zur Bestimmung des Atomgewichts der Talkerde angewendete Verfahren dürfte vielleicht weniger einfach erscheinen als dasjenige, bei welchem eine gewogene Quantität Talkerde mit Schwefelsäure versetzt, eingedampft und geglüht wird. Dennoch aber gebe ich dem ersteren den Vorzug, da es ungleich gröfsere Schwierigkeiten hat, *reine kaustische* als *reine schwefelsaure* Talkerde darzustellen.

**X. Fortsetzung der Untersuchungen über das Auftreten des basischen Wassers im Mineralreiche;  
von Th. Scheerer in Christiania.**

In meinem Aufsätze: »Ueber eine eigenthümliche Art der Isomorphie« u. s. w. (diese Ann., Bd. 68, S. 319), habe ich die Sauerstoff-Proportionen von ungefähr 100 wasserhaltigen Mineralien angeführt, und die aus dem Gesichtspunkte der polymeren Isomorphie für dieselben daraus resultirenden Formeln entwickelt. Eine nicht unbeträchtliche Anzahl hierhergehöriger Species befindet sich jedoch nicht unter den damals betrachteten, theils weil einige dieser Mineralien meiner Aufmerksamkeit entgangen waren, theils weil mir, zufolge neuerer Untersuchungen, die chemische Zusammensetzung anderer erst bekannt wurde, nachdem ich jene Abhandlung schon beendet und abgesendet hatte <sup>1)</sup>. Der Zweck des vorliegenden Aufsatzes soll daher hauptsächlich seyn, das in dieser Hinsicht Versäumte nachzuholen; indem es mir von Wichtigkeit erscheint, einen so viel wie möglich vollständigen Ueberblick derjenigen Veränderungen in den Mineralformeln zu erhalten, welche die Lehre von der polymer-isomorphen Erstattung zur

1) Dieselbe befand sich bereits zu Anfang 1846 nicht mehr in meinen Händen, und wurde am 11. Februar desselben Jahres von Baron Berzelius der schwedischen Academie der Wissenschaften im Auszuge mitgetheilt. Aus diesem Grunde konnte ich in derselben des später in diesen Annalen erschienenen, überaus interessanten Aufsatzes Haidinger's: »Ueber den Cordierit«, keiner Erwähnung thun. Es dürfte in der That von hoher Bedeutung seyn, daß Haidinger, vom physikalischen Standpunkte aus, zu Resultaten gelangt ist, welche mit den von mir auf chemischem Wege erhaltenen in gewisser Beziehung harmoniren. Wenn ich hierbei auch nicht (wie ich dies besonders in v. Leonhard und Bronn's Jahrbuch ausgesprochen habe) mit Haidinger hinsichtlich der *pseudomorphen* Bildung der betreffenden Mineralien einig seyn kann, so stimmen doch unsere Ansichten in Bezug auf die nahe Verwandtschaft derselben überein.

Folge hat. In dieser Absicht wird es auch geschehen, daß ich nächstens eine kurze *tabellarische* Uebersicht sämtlicher betreffender Mineralformeln mittheilen werde.

## I. Silicate.

### A. Silicate von Talkerde und damit isomorphen Basen

(Mineralien aus dem Serpentin- und Talk-Geschlecht.)

#### 1) Hydrophit.

In diesem von Svanberg analysirten Minerale, welches ganz das Ansehen eines Serpentin besitzt, findet zwischen dem Sauerstoff der Kieselerde und dem der Basen folgendes Verhältniß statt:

Si. (R).

1) 18,79 : 18,57

2) 18,79 : 18,12

3) 17,74 : 17,57.

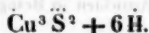
Das erste dieser Verhältnisse ergibt sich, wenn 29 Proc. Al nicht berücksichtigt werden, das zweite, wenn man dieselben als (R)Al, und das dritte, wenn man sie als AlSi in Rechnung bringt. Die Formel des Minerals wird in allen Fällen mehr oder weniger nahe:



also die des Serpentin, Dermatin, Chrysotil u. s. w. (R) ist jedoch = 22,73 Fe, 21,08 Mg, 1,66 Mn und 16,08 H. Durch die fast gleichen Mengen von Fe und Mg unterscheidet sich der Hydrophit von den andern serpentinartigen Mineralien.

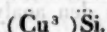
#### 2) Kieselmalachit.

Nach Berthier's, v. Kobell's und meinen Analysen stimmt die Zusammensetzung des Kieselmalachits sehr nahe überein mit der Formel:





Betrachtet man sämtliches Wasser als basisches, und setzt also  $2\text{H} = 1\text{Cu}$ , so verändert sich diese Formel zu:



Der Kieselmalachit wäre also hiernach ein *Kupferoxyd-Serpentin*. Auch durch die äußeren Charaktere dieses Minerals wird es vollkommen gerechtfertigt, dasselbe zu den Serpentina zu zählen.

### 3) Spadait, Pikrosmin und Monradit.

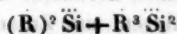
Für diese drei Mineralien hatte ich früher die Formel  $(\text{R})^3\text{Si}^2$  entworfen. Die nach dieser Formel berechnete Zusammensetzung stimmte jedoch nicht sehr genau mit der durch die Analyse gefundenen; noch weniger ist dies aber der Fall, wenn man das neue Atomgewicht für die Talkerde,  $=251,33$ , bei der Berechnung anwendet. Ich habe es daher versucht, die chemische Constitution dieser Mineralien auf eine andere Weise zu deuten. Die Zusammensetzung derselben ist, nach den Analysen von v. Kobell, A. Erdmann und Magnus:

	Spadait.	Monradit.	Pikrosmin.
Kieselerde	56,00	56,17	54,89
Talkerde	30,67	31,63	33,35
Eisenoxydul	0,66	8,56	1,26
Manganoxydul	—	—	0,42
Thonerde	0,66	—	0,79
Wasser	11,34	4,04	7,30
	99,33	100,40	98,01.

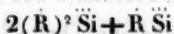
Hieraus ergeben sich folgende Sauerstoffverhältnisse:

	$\text{Si}.$	$(\text{R}).$
Spadait	29,08	15,71
Monradit	29,17	15,69
Pikrosmin	28,13	15,81

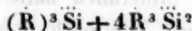
woraus sich die Formel



ableiten läßt, welche ein Verhältniß von 29,0 : 16,1 erfordert, das dem aus den analytischen Resultaten abgeleiteten sehr nahe kommt. In Bezug auf den Pikrosmin herrscht hierbei, wegen des stattgefundenen Verlustes von 2 Proc., noch einige Unsicherheit. Eine andere Unsicherheit liegt in der Möglichkeit, das Verhältniß 29,0 : 16,1 durch andere Formeln als die angeführten auszudrücken. Die Formeln



und



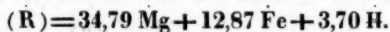
führen nämlich zu ganz derselben Sauerstoffproportion. Da Pikrosmin und Monradit in zwei Richtungen spaltbar sind, die sich unter ähnlichen Winkeln (127° und 130° etwa) schneiden, so dürfte wenigstens diesen beiden Mineralien eine gleiche Formel zukommen, und da die zuerst angeführte die einfachste ist, so habe ich mich einstweilen für diese entschieden. Der Spadait scheint gar nicht spaltbar zu seyn; vielleicht kommt ihm also eine andere Formel zu.

#### 4) Antigorit.

Dieses zufolge seiner äußeren Kennzeichen dem Serpentine nahe stehende Mineral ist von Schweizer analysirt worden. Die Sauerstoffproportionen sind:

$$\begin{array}{ll} \text{gefunden} & 23,05 : 17,80 \\ \text{berechnet} & 23,05 : 17,28 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} 2(\dot{R})^3 \ddot{Si} + \dot{R}^3 \ddot{Si}^2 \\ \text{oder:} \\ 3\dot{R}^2 \ddot{Si} + (\dot{R})^3 \ddot{Si} \end{array} \right.$$

Beide Formeln entsprechen dem angegebenen Verhältnisse; die erstere dürfte die wahrscheinlichere seyn.



Der Antigorit kann also betrachtet werden, als bestehend aus 2 Atomen Serpentin und 1 Atom Talk.

#### 5) Talk.

Der Talk vom kleinen Bernhardt und vom St. Foix hat, nach Berthier's Analysen, eine Zusammensetzung, welche,

wie ich bereits früher gezeigt habe, durch die Formel:



ausgedrückt werden kann. Andere Talke, und zwar anscheinend die meisten, haben eine andere Zusammensetzung, wie folgende Sauerstoffverhältnisse zeigen:

- 1) T. v. St. Gotthardt, n. Klaproth (0,5 H) 32,19 : 13,26
- 2) T. v. - - n. Vauquelin (6,0 H) 31,49 : 13,22
- 3) T. v. Greiner, n. v. Kobell (2,3 H) 32,14 : 13,93  
(T. v. Proufsiansk hat dieselbe Zusammens.)
- 4) T. v. Zillerthal, n. Delesse (3,4 H) 32,70 : 14,37
- 5) T. v. Chamouny, n. Marignac (0,04 H) 32,42 : 14,63.

Als Mittel aus den Sauerstoffverhältnissen dieser Talke, deren Wassergehalt zwischen 0,04 und 6,0 Proc. liegt, ergibt sich:

$$\begin{array}{l} 32,19 : 13,88 \\ \text{berechnet } 32,19 : 14,30 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 32,19 : 13,88 \\ 32,19 : 14,30 \end{array}} \right\} \text{Mg} \ddot{Si} + (\text{Mg})^3 \ddot{Si}^2.$$

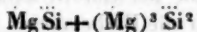
Dies ist die Hornblendeformel; allerdings mit dem erheblichen Unterschiede, daß die Kalkerde unter den Basen der Hornblende eine wesentliche Rolle spielt, was bei den Talken durchaus nicht der Fall ist. Zufolge des Baues ihrer Formeln könnte man den Talk vom kl. Bernhardt und den von St. Foix *augitischen*, die anderen angeführten Talkarten dagegen *amphibolitischen Talk* benennen.

#### 6) Meerschäum.

Der Meerschäum aus der Levante hat, nach Lychneff's Analyse, eine von anderen Meerschäumarten (deren Formel früher  $= (R)^3 \ddot{Si}^2$  entwickelt wurde) abweichende Zusammensetzung. Das Sauerstoffverhältniß desselben ist, bei einem Wassergehalte von 11,29 Proc.:

$$31,62 : 14,45;$$

nähert sich also sehr dem des vorigen Minerals, daß auch für diesen Meerschäum die Formel



angenommen werden kann. Hiernach scheint es, daß die Meerschaume, gleich den Talken, in eine *augitische* und eine *amphibolitische* Abtheilung zerfallen.

### 7) Speckstein.

Lychnell hat fünf Specksteine verschiedener Fundorte analysirt. Die diesen Analysen entsprechenden Sauerstoffproportionen sind folgende:

	Si.	Mg, Fe.
1) Speckstein von Wunsiedel	34,08	: 12,74
2) Speckstein vom Sala	32,80	: 13,79
3) Speckstein vom Mont Canegou	34,65	: 12,25
4) Speckstein aus Schottland	33,52	: 12,28
5) Speckstein aus China	34,56	: 12,94

im Mittel 33,92 : 12,80.

Zugleich enthielten alle diese Specksteine geringe Mengen Wasser, welche aber Lychnell, da er sie für unwesentlich hielt, nicht näher angegeben hat. Nur so viel scheint gewiß, daß dieser Wassergehalt nicht beträchtlich über 1 Proc. ging. Nehmen wir einen mittleren Wassergehalt von 1 Proc. an, so verändert sich obiges mittlere Verhältniß zu:

$$\left. \begin{array}{l} 33,92 : 13,10 \\ 33,5 : 13,4 \end{array} \right\} 3R\text{Si} + (R)^3\text{Si}^2.$$

Bei dieser Formel, gleich wie bei einigen der zuvor entwickelten, wurde angenommen, daß der Wassergehalt auf dasjenige Formelglied beschränkt sey, welches den geringsten Kieselerdegehalt besitzt.

**B. Silicate von Talkerde und damit isomorphen Basen, verbunden mit Aluminaten oder Eisenoxydaten.**

(Chlorit und verwandte Mineralien.)

#### 1) Chlorit.

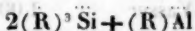
Die Annahme, daß der Chlorit kein Fe, sondern nur Fe<sup>++</sup> enthalte, wird durch die Farbe dieses Minerals hinreichend

wi-

widerlegt. Chlorite, welche längere Zeit der Einwirkung der Luft und Feuchtigkeit ausgesetzt waren, besitzen natürlich keine grüne Farbe, und können möglicherweise nur Fe enthalten. Jeder Zweifel in dieser Beziehung wird aber durch die Delesse'sche Analyse des Chlorits von Mauleon gehoben. Dieser Chlorit, welcher nur 0,6 Proc. Fe enthält, hat folgendes Sauerstoffverhältnifs:

	Si.	Al.	(R).
gefunden	16,7	8,6	18,5
berechnet	16,5	8,3	19,3,

welches zur Formel



führt, die bereits früher, nach dem Mittel aus v. Kobell's, Varrentrapp's und Brüel's Analysen, für den Chlorit aufgestellt wurde.

## 2) Thuringit.

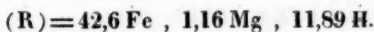
Das Sauerstoffverhältnifs dieses von Breithaupt entdeckten und von Rammelsberg <sup>1)</sup> analysirten Minerals ist:

Si.	Fe.	(R).	
11,64	6,58	13,44	} $2(Fe)^3Si + (R)Fe.$
12,00	6,00	14,00	

Der Thuringit ist daher ein Chlorit, in welchem die Thonerde durch Eisenoxyd, und fast sämmtliche Talkerde durch Eisenoxydul ersetzt ist. Da das Mineral beide basische Oxydationsstufen des Eisens enthält, so ist es leicht möglich, dafs die Menge des Eisenoxyds bei der Bestimmung etwas zu grofs ausgefallen ist. Diefs angenommen, kann das der Analyse entsprechende Sauerstoffverhältnifs verändert werden zu:

$$11,64 : 6,00 : 13,96,$$

in welcher Form es noch schärfer mit dem nach der Formel berechneten übereinstimmt:



1) Diese Annalen, Bd. 68, S. 515.

Poggendorff's Annal. Bd. LXX.

C. Silicate von Talkerde und Thonerde, und damit isomorphen Basen.

a) Glimmer und verwandte Mineralien.

1) Nakrit.

Mit diesem Namen hat Thomson einen schuppigen Glimmer von Brunswick, Provinz Maine, in den Vereinigten Staaten belegt, dessen Zusammensetzung folgende ist:

Kieselerde	64,440
Thonerde	28,844
Eisenoxydul	4,428
Wasser	1,000
	<hr/> 98,712.

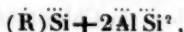
Dies führt zur Sauerstoffproportion:

$$33,46 : 13,47 : 1,28.$$

Nimmt man an, daß der stattgefundene Verlust von etwa 1,3 Proc. aus Wasser bestehe, so verändert sich dies Verhältniß zu:

$$\left. \begin{array}{l} 33,46 : 13,47 : 1,66 \\ 33,00 : 14,10 : 1,60 \end{array} \right\} (\dot{R})\ddot{Si} + 3\ddot{Al}\ddot{Si}^2.$$

Diese Formel harmonirt sehr gut mit der des Glimmers von Brättstad:



welche ich in meiner früheren Abhandlung angeführt habe.

2) Pyrophyllit.

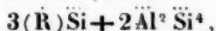
Nach Rammelsberg's Analyse sind die Sauerstoffmengen im Pyrophyllit von Spaa:

$$\left. \begin{array}{l} 34,36 : 12,08 : 2,35 \\ 34,00 : 12,36 : 3,09 \end{array} \right\} 3(\dot{R})\ddot{Si} + 4\ddot{Al}\ddot{Si}^2$$

$(\dot{R}) = 1,49 \text{ Mg} , 0,39 \text{ Ca} , 5,59 \text{ H}.$  Die Formel des Pyrophyllit von Beresowsk (Hermann) wurde früher entwickelt zu:



Die Formel des Pyrophyllit von Spaa kann aber auch geschrieben werden:



in welcher Form sie die nahe Verwandtschaft beider Mineralien noch augenfälliger zeigt. Nach der älteren Betrachtungsweise des Wassergehalts erhielten dieselben durchaus von einander abweichende Formeln, nämlich:

Pyrophyllit von Spaa  $\ddot{Al}\ddot{Si}^3 + H$ , oder auch  $\ddot{Al}^2\ddot{Si}^5 + 2H$

Pyrophyllit von Beres.  $Mg^3\ddot{Si}^2 + 9\ddot{Al}\ddot{Si}^2 + 9H$ ,

in welchen ersteren beiden Formeln überdiess noch ein Gehalt von 1,49 Mg und 0,39 Ca gänzlich übersehen werden mußte, welcher Fall sich bei nicht wenigen anderen Mineralien wiederholt. — Der verschiedene Kieselerdegehalt der Pyrophyllite von Spaa und Beresowsk bedingt nicht nothwendig verschiedene Krystallgestalten <sup>1)</sup>.

### 3) Talcit.

So hat Thomson ein im Granite der Grafschaft Wicklow vorkommendes glimmerartiges Mineral benannt. Short und Tennant haben es analysirt:

	Short.	Tennant.
Kieselerde	46,000	44,55
Thonerde	35,200	33,80
Kalkerde	9,608	1,30
Eisenoxydul	2,880	7,70
Manganoxydul	3,944	2,25
Talkerde	—	3,30
Wasser	2,000	6,25
	99,632	99,15.

Die hieraus sich ergebenden Sauerstoffverhältnisse sind:

nach Short 23,89 : 16,44 : 4,85

nach Tennant 13,12 : 15,79 : 5,75

im Mittel  $\left. \begin{array}{l} 23,51 : 16,12 : 5,30 \\ 24,00 : 16,00 : 5,33 \end{array} \right\} (\dot{R})^2\ddot{Si} + 2\ddot{Al}\ddot{Si}.$

1) S. diese Annalen, Bd. 68, S. 337.

Diese Formel steht in Harmonie mit der des Chlorophyllits, Ottrelit, des Glimmers von Rosendal u. s. w.

b) Nicht glimmerartige Mineralien.

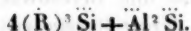
α) Krystallinische.

1) Pyrosklerit.

(v. Kobell.)

$$\left. \begin{array}{l} 19,22 : 6,73 : 16,62 \\ 19,94 : 6,65 : 16,62 \end{array} \right\} 5(\text{R})^3 \ddot{\text{Si}} + \ddot{\text{Al}}^2 \ddot{\text{Si}}.$$

In meinem früheren Aufsätze habe ich die Formel des Chonikrit, ebenfalls nach v. Kobell's Analyse, berechnet zu:



Beide Mineralien, mit einander verwachsen, bilden Gänge im Serpentin bei Porto Ferrajo auf Elba. Durch die obigen Formeln wird sowohl die Verwandtschaft derselben unter sich, als auch zu dem sie einschließenden Serpentin dargelegt. Gleichwohl ist es möglich, daß ihre Zusammensetzung auf eine andere Art, von der in dem folgenden Aufsätze die Rede seyn wird, noch naturgemäßer betrachtet werden kann.

2) Saccharit.

Nach Schmidt's Untersuchung dieses von Glocker aufgefundenen Minerals kommt demselben folgende Sauerstoffproportion zu:

$$\left. \begin{array}{l} 30,61 : 11,35 : 4,44 \\ 30 : 12 : 4 \end{array} \right\} 2(\text{R})\ddot{\text{Si}} + \ddot{\text{Al}}^2 \ddot{\text{Si}}^3$$

(R) = 5,67 Ca, 7,42 Na, 0,93 Ni, 0,56 Mg, 0,05 K und 2,21 H. Der Saccharit kommt mit einem nickeloxydulhaltigen Speckstein (Pimelit) in den Chrysopras-Gruben von Frankenstein in Schlesien vor.



## 3) Beaumontit.

(Delesse.)

$$\left. \begin{array}{l} 33,3 : 6,6 : 6,2 \\ 33,0 : 6,6 : 6,6 \end{array} \right\} 3(\ddot{\text{R}})\ddot{\text{Si}} + \ddot{\text{Al}}\ddot{\text{Si}}^2$$

(R)=4,8 Ca , 1,7 Mg , 1,2 Fe , 13,4 H , 0,6 Na und Verlust.

β) Nicht krystallinische.

## 1) Steinmark von Clausthal.

(Rammelsberg.)

$$\left. \begin{array}{l} 22,33 : 18,95 : 4,68 \\ 23,0 : 18,4 : 4,6 \end{array} \right\} (\text{R})^3 \ddot{\text{Si}} + 4 \ddot{\text{Al}} \ddot{\text{Si}}$$

(R)=0,47 Ca , 15,50 H. Dieses Steinmark hat also dieselbe Formel wie der zu den steinmarkartigen Mineralien gehörende Halloysit.

## 2) Steinmark von Zorge.

(Derselbe.)

$$\left. \begin{array}{l} 25,83 : 13,95 : 4,58 \\ 26,00 : 13,00 : 4,33 \end{array} \right\} (\text{R})\ddot{\text{Si}} + \ddot{\text{Al}} \ddot{\text{Si}}$$

(R)=1,47 Mg , 0,43 Ca , 6,35 K , 5,48 H.

## 3) Razoumoffskin.

Nach Zellner's Analyse dieses steinmarkartigen Minerals ergibt sich die Sauerstoffproportion:

$$\left. \begin{array}{l} 28,3 : 12,8 : 4,9 \\ 28 : 14 : 4,7 \end{array} \right\} (\text{R})\ddot{\text{Si}} + \ddot{\text{Al}} \ddot{\text{Si}}$$

(R)=2,00 Ca , 0,37 Mg , 0,25 Fe , 14,25 H. Die Analyse gab 1,4 Proc. Verlust; besteht dieser in Thonerde, so entspricht die gefundene Proportion der berechneten sehr nahe.

## 4) Nephrit.

(Kastner.)

$$\left. \begin{array}{l} 26,24 : 6,35 : 13,14 \\ 26,24 : 6,56 : 13,12 \end{array} \right\} 3(\text{R})^2 \ddot{\text{Si}} + \ddot{\text{Al}} \ddot{\text{Si}}$$

(R)=31,00 Mg , 2,75 H.

## II. Arseniate und Phosphate.

### A. Arseniate und Phosphate von 1- und 2atomigen Basen.

#### 1) Euchroit.

Der Euchroit ist von Wöhler und von Kühn aufs Neue untersucht worden. Das aus der Analyse von Wöhler abgeleitete Sauerstoffverhältniss ist:

$$\begin{array}{ccc} \text{As.} & \text{Cu.} & \text{H} \\ 11,53 & : & 9,70 : 16,35 \end{array}$$

(Cu.)

$$\begin{array}{l} = 11,53 : 11,90 : 11,95 \\ 11,80 : 11,80 : 11,80 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} = 11,53 : 11,90 : 11,95 \\ 11,80 : 11,80 : 11,80 \end{array}} \right\} (\text{Cu})^5 \text{As} + 5 \text{H},$$

welcher Ausdruck sich auch umformen lässt zu:

$$(\text{Cu})^{15} \text{As}^2.$$

Die zuerst angeführte Formel ist dieselbe, welche ich früher aus der Turner'schen Analyse für den Euchroit abgeleitet habe. Die Kühn'sche Analyse weicht von der Wöhler'schen nur wenig ab.

#### 2) Kupferglimmer.

Hermann untersuchte neuerlich den Kupferglimmer von Cornwall, und fand denselben anders zusammengesetzt als früher Chenevix, nämlich:

Arseniksäure	17,51
Kupferoxyd	44,45
Eisenoxydul	2,92
Wasser	31,19
Phosphorsäure	} 3,93
Thonerde	

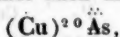
100,00.

Wird die phosphorsaure Thonerde als zufällige Beimischung aufser Betracht gesetzt, so erhält man:

As. Cu. H.  
6,08 : 9,61 : 27,73

$$\begin{array}{l} \text{(Cu).} \\ = 6,08 : 11,91 : 23,13 \\ 6 : 12 : 24 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{(Cu).} \\ = 6,08 : 11,91 : 23,13 \\ 6 : 12 : 24 \end{array}} \right\} (\text{Cu})^{10} \text{As} + 20 \text{H}.$$

Jedoch kann diese Formel auch umgeformt werden zu:



und es läßt sich vor der Hand nicht ausmachen, welche von diesen Formeln die richtige sey.

### 3) Huraulit.

(Dufrénoy.)

P. R. H.  
21,29 : 9,83 : 16,00

$$\begin{array}{l} \text{(R).} \\ = 21,29 : 10,16 : 15,00 \\ 20,50 : 10,25 : 15,37 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{(R).} \\ = 21,29 : 10,16 : 15,00 \\ 20,50 : 10,25 : 15,37 \end{array}} \right\} 2(\text{R})^2 \text{P}^2 + 15 \text{H} = (\text{R})^{15} \text{P}^2.$$

Auch die Formel  $(\text{R})^{10} \text{P}^3$  kommt dem Resultate der Analyse nahe.  $(\text{R}) = 32,85 \text{ Mn}, 11,10 \text{ Fe}, 18,00 \text{ H}.$

### 4) Strahlerz.

Das Strahlerz von Cornwall (Breithaupt's Klinoklas) hat, nach Rammelsberg, folgendes Sauerstoffverhältniß:

As. Cu. H.  
10,67 : 12,10 : 6,79

$$\begin{array}{l} \text{(Cu).} \\ = 10,67 : 15,50 \\ 10,50 : 15,75 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{(Cu).} \\ = 10,67 : 15,50 \\ 10,50 : 15,75 \end{array}} \right\} \dots (\text{Cu})^{15} \text{As}^2.$$

### 5) Phosphorocalcit.

Der Phosphorocalcit von Rheinbreitenbach ist früher von Lynn und neuerlich von Kühn analysirt worden.

	Lynn.	Kühn.
Phosphorsäure	21,69	21,52
Kupferoxyd	62,85	68,74
Wasser	15,45	8,64
	99,99	98,90.

Die hieraus abgeleiteten Sauerstoffverhältnisse

	P.	Cu.	H.
nach Lynn	12,15	12,68	13,73
nach Kühn	12,06	13,86	7,68

werden, wenn sämmtliches Wasser als basisches betrachtet wird, verändert zu

P.	(Cu.)
12,15	19,54
12,06	17,70

$$\begin{array}{l} \text{im Mittel } 12,10 : 18,62 \\ 12,10 : 18,15 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 12,10 : 18,62 \\ 12,10 : 18,15 \end{array}} \right\} (\text{Cu})^{1,5} \text{P}^2.$$

Phosphorocalcit und Strahlerz, das vorige Mineral, sollten hiernach isomorph seyn. Vollkommen genau ist die Krystallform derselben noch nicht ermittelt, theils wegen der Seltenheit, theils wegen der Kleinheit ihrer Krystalle. So viel ist jedoch bekannt, dafs beide Mineralien in klinorhombischen Säulen mit sehr wenig geneigter Basis krystallisiren. Die klinorhombische Säule des Strahlerzes hat Winkel von etwa  $56^\circ$ , und die des Phosphorocalcits von  $39^\circ$ . Es verhält sich aber  $\tan \frac{56^\circ}{2} : \tan \frac{39^\circ}{2} = 2,82 : 1,68$ , also genau wie 3 : 2. Die Form des einen Minerals scheint daher als eine aus der des anderen abgeleitete betrachtet werden zu können.

Die Formel des Phosphorocalcits ist zugleich die des phosphorsauren Kupfers von Hirschberg, welche ich früher entwickelt habe zu:

P.	Cu.	H.
11,96	15,61	6,46

(Cu).

$$\begin{array}{l} = 11,69 : 17,76 \\ 11,69 : 17,54 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} = 11,69 : 17,76 \\ 11,69 : 17,54 \end{array}} \right\} (\text{Cu})^{15} \ddot{\text{P}}^2$$

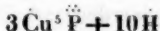
Cu = 71,73 Cu, 7,40 H. Ueber die Krystallform dieses Minerals ist nichts bekannt, da dasselbe bisher nur in malachitartigen Massen gefunden wurde.

#### 6) Phosphorsaures Kupfer

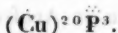
von Ehl bei Rheinbreitenbach.

(Bergemann.)

Die früher von mir für dieses Mineral entwickelte Formel:



kann auch geschrieben werden:



Das Mineral hat in seinem Aeußeren Aehnlichkeit mit Kupferglimmer.

#### B. Arseniate und Phosphate von 2- und 3atomigen, und 1- und 1atomigen Basen.

##### 1) Peganit.

Hermann hat dieß von Breithaupt aufgefunden Mineral analysirt. Die seiner Analyse entsprechende Sauerstoffproportion ist:

$$\begin{array}{ccc} \ddot{\text{P}} & \ddot{\text{Al}} & \text{H} \\ 17,09 : 20,78 : 20,28 \end{array}$$

(R).

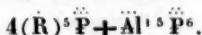
$$\begin{array}{l} = 17,09 : 20,78 : 6,76 \\ 17,09 : 20,51 : 6,84 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} = 17,09 : 20,78 : 6,76 \\ 17,09 : 20,51 : 6,84 \end{array}} \right\} 2(\text{R})^5\ddot{\text{P}} + \ddot{\text{Al}}^{10}\ddot{\text{P}}^3.$$

Das Sauerstoffverhältniß zwischen Base und Säure im ersten Gliede dieser Formel ist = 1 : 1, im zweiten Gliede = 2 : 1. (R) enthält nur *basisches Wasser*, welches auch bei den folgenden Mineralien, mit Ausnahme des Linsen-erzes und Arsenioderits, der Fall ist.

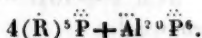
## 2) Wawellit.

Nach den neuesten Analysen des Wawellit von Hermann, besteht dieß Mineral aus:

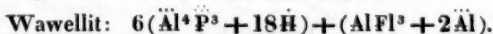
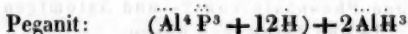
6 At.  $\ddot{\text{P}}$ , 9 At.  $\ddot{\text{Al}}$  und 36 At.  $\text{H}$ , wobei ein kleiner Theil des Sauerstoffs der Thonerde durch Fluor ersetzt ist. Dieß Atomenverhältniß, welches sowohl mit der von Berzelius als der von Hermann durch die Analyse gefundenen Zusammensetzung sehr nahe übereinstimmt, führt genau zu der Formel:



Die Formel des Peganit, des vorhergehenden Minerals, kann aber auch geschrieben werden:



Hierdurch giebt sich die im Aeußern in so hohem Grade ausgesprochene, durch die betreffenden *älteren* Formeln aber nur in geringerem Grade dargelegte, nahe Verwandtschaft zwischen Peganit und Wawellit zu erkennen. Diese älteren Formeln sind nämlich:



Nach den neueren Formeln, in denen alles vorhandene Wasser als basisches betrachtet wird, besteht der ganze chemische Unterschied zwischen diesen beiden Mineralien darin, daß im zweiten Gliede der Peganitformel der Sauerstoff der Thonerde  $1\frac{1}{2}$  Mal, im zweiten Gliede der Wawellitformel aber 2 Mal so groß ist, als der der Phosphorsäure. — Wawellit und Peganit krystallisiren beide rhombisch, nur mit dem Unterschiede, daß die Säule des Peganits Winkel von  $127^\circ$ , und die des Wawellits Winkel von  $126^\circ 25'$  hat.

## 3) Fischerit.

Dieß in der Gegend von Nischnei Tagilsk vorkommende Mineral wurde ebenfalls von Hermann untersucht. Werden 5 Proc. verschiedene Stoffe (phosphorsaurer Kalk, Kupferoxyd, Gangart u. s. w.), welche, nach Hermann's

Meinung, nur als zufällige Verunreinigungen zu betrachten seyn dürften, in Abrechnung gebracht, so ergibt sich:

P.	Al.	H.	
16,27	: 17,96	: 24,45	
		(R).	
=16,27	: 17,96	: 8,15	} $3(\text{R})^5\ddot{\text{P}}+\ddot{\text{Al}}^{10}\ddot{\text{P}}^3=6(\text{R})^5\ddot{\text{P}}+\ddot{\text{Al}}^{10}\ddot{\text{P}}^6.$
17	: 17	: 8,5	

Dieser Ausdruck ist nur durch den Coëfficienten des ersten Gliedes von der Formel des Peganits verschieden. Der Fischerit kommt in kleinen sechsseitigen Säulen vor, deren näherer krystallographischer Charakter sich aber, wegen der Unvollkommenheit ihrer Ausbildung, bisher nicht bestimmen liefs.

#### 4) Arseniosiderit.

(Bammelsberg.)

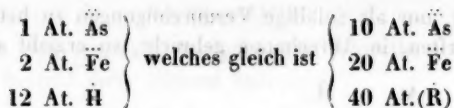
As.	Fe.	Ca.	H.	
13,59	: 12,00	: 3,46	: 7,69	
		(R).		
=13,59	: 12,00	: 6,02	} $3(\text{R})^5\ddot{\text{P}}+\ddot{\text{Fe}}^{10}\ddot{\text{P}}^4=6(\text{R})^5\ddot{\text{P}}+\ddot{\text{Fe}}^{10}\ddot{\text{P}}^8.$	
14	: 12	: 6		

Der Sauerstoff des Eisenoxyds ist  $1\frac{1}{2}$  Mal so groß als der der damit verbundenen Phosphorsäure.

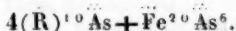
#### 5) Eisensinter.

Zwei Mineralien dieses Namens von wesentlich verschiedener Zusammensetzung sind von Stromeyer und Kersten analysirt worden. Kersten untersuchte einen Eisensinter vom Tiefen Fürstenstollen bei Freiberg, und Stromeyer einen solchen von der Grube Christbescheerung bei dieser Stadt.

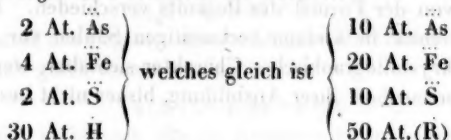
Der Eisensinter vom Tiefen Fürstenstollen besitzt nach Kersten's Analyse ein Atomenverhältniß von:



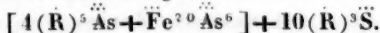
Dies führt zur Formel:



Der Eisensinter von der Grube Christbescheerung ist durch einen beträchtlichen Schwefelsäuregehalt ausgezeichnet. Das sich nach Rammelsberg's Berechnung aus Stromeyer's Analyse ergebende Atomenverhältniß ist:

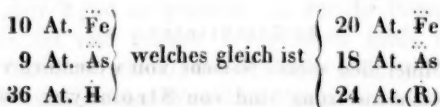


woraus sich die Formel ergibt:

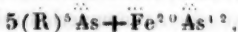


Das Eingeklammerte ist gleich der Formel des vorigen Minerals, nur mit dem Unterschiede, daß das Sauerstoffverhältniß im ersten Gliede 1 : 1 ist, während es in jener Formel 2 : 1 war. An dieser Verschiedenheit ist wahrscheinlich die Schwefelsäure Schuld, welche im Eisensinter von der Grube Christbescheerung der schwächeren Arseniksäure einen Theil (die Hälfte) ihrer Base entzog.

Ein dritter Eisensinter, von Nertschinsk, wurde von Herman untersucht, und von demselben zusammengesetzt gefunden aus:



Nimmt man eine kleine Veränderung in dem Verhältnisse zwischen der Arseniksäure und dem Wasser vor, welches wohl erlaubt seyn dürfte, da der eine dieser Bestandtheile nur aus dem Verluste bestimmt wurde, so ergibt sich die Formel:





welche 20  $\ddot{\text{Fe}}$ , 17  $\ddot{\text{As}}$  und 25 (R) erfordert. Das Sauerstoffverhältniß ist in beiden Formelgliedern wie 1 : 1.

#### 6) Diadochit.

Nach Plattner's Analyse ist die Zusammensetzung dieses Minerals:

Phosphorsäure	14,811
Schwefelsäure	15,145
Eisenoxyd	39,690
Wasser	30,354

100,000

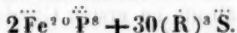
welches einer Sauerstoffproportion entspricht von:

$$\begin{array}{cccc} \ddot{\text{P}} & \ddot{\text{S}} & \ddot{\text{Fe}} & \text{H} \\ 8,29 & : & 9,06 & : & 12,17 & : & 26,98 \end{array}$$

(R).

$$= 8,29 : 9,06 : 12,17 : 9,00$$

woraus folgende Formel resultirt:



Das nach derselben berechnete Sauerstoffverhältniß ist:

$$8 : 9 : 12 : 9,$$

also mit dem durch die Analyse gefundenen sehr nahe übereinstimmend.

Bei dem Diadochit und dem Eisensinter von der Christbescheerung habe ich angenommen, daß die ganze Quantität der in diesen Mineralien vorhandenen Schwefelsäure an *Wasser* gebunden sey. Hierbei liegt die durch Stromeyer's, Plattner's und Rammelsberg's Versuche gewonnene Thatsache zu Grunde, daß fast der ganze Schwefelsäuregehalt dieser Mineralien durch kochendes Wasser extrahirt werden kann, ohne daß sich hierbei Eisenoxyd auflöst. Wäre die Schwefelsäure an Eisenoxyd gebunden, so könnte dieses Verhalten unmöglich stattfinden. Nehmen wir an, wie Rammelsberg thut, Schwefelsäure und Eisenoxyd seyen zu  $\ddot{\text{Fe}}\ddot{\text{S}}^2$  verbunden, so würde diese Verbindung, nach Maus, bei der Behandlung mit Wasser zuerst in ein unlösliches basisches und in ein sich auflösen-

des (annähernd) neutrales Salz zerfallen. Ich habe aber gezeigt, daß 1 Th. neutrales schwefelsaures Eisenoxyd in 1000 Th. Wasser gelöst und gekocht, keinesweges seinen ganzen Eisenoxydgehalt, sondern nur etwa  $\frac{1}{10}$  desselben als basisches Salz absetzt, während  $\frac{9}{10}$  aufgelöst bleibt. Bei 800facher Verdünnung bleibt etwa  $\frac{1}{8}$ , bei 400facher Verdünnung  $\frac{1}{4}$ , und bei 200facher Verdünnung  $\frac{1}{2}$  des Eisenoxys gelöst <sup>1)</sup>. — Von der ungefähr 15 Proc. betragenden Menge der Schwefelsäure im Diadochit extrahirte Rammelsberg 12,6 Procent durch Kochen mit Wasser. Warum nicht die ganze Menge der Schwefelsäure ausgezogen werden konnte, ist leicht einzusehen.

## 7) Linsenerz.

(Hermann.)

$$\begin{array}{cccc} \ddot{\text{As}} & \ddot{\text{Al}} & \ddot{\text{Cu}} & \ddot{\text{H}} \\ 10,09 : 5,35 : 7,34 : 22,23 \end{array}$$

(Cu).

$$\begin{array}{l} = 10,09 : 5,35 : 18,45 \\ 10,70 : 5,35 : 17,83 \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \dots 5(\ddot{\text{Cu}})^{10} \ddot{\text{As}} + \ddot{\text{Al}}^5 \ddot{\text{As}}.$$

Das Sauerstoffverhältniß im ersten Gliede ist wie 2 : 1, im zweiten Gliede wie 3 : 1.

Zur besseren Uebersicht der für die Arseniate und Phosphate dieses Abschnitts aufgestellten Formeln will ich dieselben hier zusammenstellen:

		Sauerstoffverhältniß im 2. Gliede.
Peganit	$4(\ddot{\text{R}})^5 \ddot{\text{P}} + \ddot{\text{Al}}^{20} \ddot{\text{P}}^6$ . . . . .	2 : 1
Wawellit	$4(\ddot{\text{R}})^5 \ddot{\text{P}} + \ddot{\text{Al}}^{15} \ddot{\text{P}}^6$ . . . . .	3 : 2
Eisensinter v. Christbescheerung	$4(\ddot{\text{R}})^5 \ddot{\text{As}} + \ddot{\text{Fe}}^{20} \ddot{\text{As}}^6 + 10(\ddot{\text{R}})^5 \ddot{\text{S}}$ . . . . .	2 : 1
Fischerit	$6(\ddot{\text{R}})^5 \ddot{\text{P}} + \ddot{\text{Al}}^{20} \ddot{\text{P}}^6$ . . . . .	2 : 1
Arsenosiderit	$6(\ddot{\text{R}})^5 \ddot{\text{As}} + \ddot{\text{Fe}}^{20} \ddot{\text{As}}^6$ . . . . .	3 : 2
Diadochit	$2\ddot{\text{Fe}}^{20} \ddot{\text{P}}^6 + 30(\ddot{\text{R}})^5 \ddot{\text{S}}$ . . . . .	3 : 2
Eisensinter v. T. Fürstenstollen	$4(\ddot{\text{R}})^{10} \ddot{\text{As}} + \ddot{\text{Fe}}^{20} \ddot{\text{As}}^6$ . . . . .	2 : 1
Linsenerz	$5(\ddot{\text{Cu}})^{10} \ddot{\text{As}} + \ddot{\text{Al}}^5 \ddot{\text{As}}$ . . . . .	3 : 1

Die Formel des Eisensinters von Nertschinsk habe ich, als weniger sicher, hier nicht aufgeführt.

1) Diese Annalen, Bd. 44, S. 453.

**XI. Chemische Untersuchung einiger Silicate, die Kohlensäure, Chlor und Schwefelsäure enthalten; von Whitney aus Boston.**

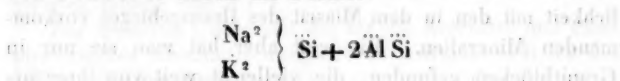
---

Vor einem Jahre kam ich, durch die Güte des Hrn. Dr. C. T. Jackson in Boston, in Besitz einiger in Litchfield, Maine, neu entdeckter Mineralien, deren chemische Untersuchung ich unter der Leitung des Hrn. H. Rose Gelegenheit hatte auszuführen. Gewisse Eigenschaften einiger dieser Mineralien, nämlich der Silicate, die Chlor und Kohlensäure enthalten, führten mich zu der Untersuchung anderer, die mit diesen gewissermaßen verwandt schienen, und deren Zusammensetzung noch nicht vollkommen ausgemittelt war.

Die in Litchfield vorkommenden Mineralien zeigen in ihrer chemischen Beschaffenheit sowohl wie in ihrem Vorkommen neben einander eine wirklich merkwürdige Aehnlichkeit mit den in dem Miascit des Ilmengebirges vorkommenden Mineralien. Bis jetzt aber hat man sie nur in Granitblöcken gefunden, die vielleicht weit von ihrer ursprünglichen Lage fortgerissen sind; findet man sie später in dem festen Granit, so wird wahrscheinlich die Vergleichung sich weiter ausführen lassen. Der Granit, der die in Litchfield aufgefundenen Mineralien enthält, ist kein Miascit, das heisst, kein Granit, in dem der Quarz durch Elaeolith vertreten ist, doch ist Elaeolith vorhanden und mehr oder weniger mit dem Gesteine eingemengt. Der Granit besteht aus einem Gemenge von Quarz, Feldspath und schwarzem Glimmer, welcher letztere in sehr verschiedener Menge vorhanden ist, theils in einzelnen dünnen Streifen zwischen den anderen Bestandtheilen, theils in grossen Blättern mit Elaeolith und einem, dem Cancrinit sehr nahe stehendem, Minerale eingemengt. Folgende Mineralien kommen in diesem Granit vor, und es sind gerade diejenigen, die den Miascit auszeichnen.

*Zircon* in schönen zimmtbraunen Krystallen; *Sodalit* von schön saphirblauer Farbe in kleinen spaltbaren Stücken; *Elaeolith*, in derben Massen von fleischrother Farbe, und das dem *Cancrinit* so nahe stehende Mineral, das weiter unten beschrieben wird.

Der *Elaeolith* ist in den Stufen, die ich habe, in verhältnißmäfsig sehr kleiner Menge vorhanden, und kommt meistens mit dem *Cancrinit* vor. Auf der Oberfläche einiger Stufen bildet er einen, einige Linien starken Ueberzug, in dem der *Sodalit* eingewachsen ist. Seine Farbe ist licht fleischroth und licht gelblichbraun. Fettglanz; derb; undurchsichtig. Löst sich in einem grofsen Ueberschufs von einer nicht zu verdünnten Säure zu einer klaren Flüssigkeit auf, ohne dabei Kohlensäure zu entwickeln. Enthält keine Schwefelsäure und nur Spuren von Chlor. Vor dem Löthrohr schmilzt er sehr leicht zu einem blasigen Glase, und verhält sich im übrigen wie *Elaeolith*. Es wurde keine Analyse von dem *Elaeolith* gemacht, denn die Analysen von Scheerer haben die Formel:



für dieses Mineral festgestellt. Als solches Thonerde-Natron-Silicat kommt es in Verbindung mit einem Atom Kalkspath als *Cancrinit* vor, den es im Ilmengebirge begleitet; in dem Litchfield-Granit verbinden sich zwei Atome *Elaeolith* mit einem Atom Kalkspath und einem Atom kohlensaurem Natron mit zwei Atomen Wasser; oder, gerade die Hälfte des im *Cancrinit* enthaltenen Kalkspaths ist in dem Mineral von Litchfield durch kohlensaures Natron ersetzt, unter Aufnahme von einem Atom Wasser.

Der *Cancrinit* (Davyn) gehört, wie der *Elaeolith*, dem hexagonalen Systeme an.

Der *Sodalit*, der in den beiden vorher erwähnten Localitäten mit *Elaeolith* und *Cancrinit* vorkommt, enthält aber nach den meisten mit einander übereinstimmenden Analysen nicht ein Atom *Elaeolith* nach der neueren Formel, sondern:



$\text{Na}^3\text{Si} + 3\text{Al}^3\text{Si}$ ,  
 oder die vor den Untersuchungen von Scheerer aufgenommene Formel, in Verbindung mit einem Atom Chlornatrium. Auch bildet letztere Formel, in Verbindung mit schwefelsaurem Natron, Nosean; mit schwefelsaurem Kalk, Haüy'n. Letztere drei Mineralien gehören alle dem *tesse-ralen* Systeme zu, und sind alle nach den Flächen des Dodecaëders spaltbar. Ob die Verbindung  $\text{Na}^3\text{Si} + 3\text{Al}^3\text{Si}$  für sich existirt, ist noch unbestimmt.

Alle die oben erwähnten Mineralien zeigen einige gemeinschaftliche Reactionen.

Sie lösen sich alle in allen Säuren zu einer klaren Flüssigkeit auf. Oxalsäure, Essigsäure und Weinsteinsäure und wahrscheinlich andere organische Säuren haben dieselbe Wirkung wie die starken Mineralsäuren, und lösen das fein gepulverte Mineral zu einer klaren Flüssigkeit auf. Es versteht sich von selbst, dafs, wenn die auflösende Säure eine in der Säure unauflösliche Verbindung mit Kalkerde bildet, so wird die in dem Mineral vorhandene Kalkerde ausgeschieden.

Diese Eigenschaft ist schon früher bei dem Sodalit und auch bei dem Cancrinit theilweise beobachtet worden. Arfwedson sagt bei seiner Analyse des Sodalits (Schweigger's Journal, Bd. 34, S. 211): »Die Analyse wurde dagegen mit reiner Salpetersäure wiederholt, weil das Fossil die Eigenschaft hat, in geschlämmten Pulver von dieser Flüssigkeit aufgelöst zu werden«. Wahrscheinlich hat er sich einer stärkeren Chlorwasserstoffsäure beim Aufschliessen des Minerals bedient, und daher geglaubt, dafs diese Reaction nur mit Salpetersäure hervorgebracht werden könnte. Mit einer concentrirten Säure gelatiniren alle diese Mineralien, mit Ausnahme des Cancrinit's, der sich erst klar auflöst, wie diels auch schon Hr. Prof. G. Rose bei dem Cancrinit vom Ilmengebirge beobachtet hat <sup>1)</sup>, und nachher beim Kochen plötzlich gelatinirt. Einmal vollständig auf-

1) Siehe G. Rose, „Reise nach dem Ural etc.“, Bd. II, S. 56.

gelöst, läßt sich die Auflösung leicht filtriren, und beim Abdampfen gelatinirt sie erst nachdem beinahe alles Wasser fortgetrieben ist. Der Dayn zeigt genau dieselbe Reaction wie der Cancrinit bei der Auflösung in Säuren, und es scheint daher sehr wahrscheinlich, daß dieses Mineral nichts anderes wie Cancrinit sey, wie jetzt wohl von den meisten Mineralogen angenommen wird.

Die Eigenschaft dieser Mineralien, ungeachtet ihres nicht unbedeutenden Kieselsäuregehalts, sich in allen Säuren zu einer klaren Flüssigkeit aufzulösen, halte ich für sehr merkwürdig, und dieß Verhalten scheint für eine Klasse Thonerde-Natron-Silicaten sehr bezeichnend.

Der Gang der Analyse war folgender:

Das feingepulverte und bei 100° sorgfältig getrocknete Mineral wurde in heißer verdünnter Chlorwasserstoffsäure zu einer klaren Flüssigkeit aufgelöst. War das angewandte Material nicht vollkommen rein ausgesucht, so blieb die fremde Substanz zurück, und konnte durch Filtration getrennt werden. Hatte sich bei der Auflösung eine Spur von Kieselsäure ausgeschieden, so wurde der erhaltene Rückstand mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron gekocht, wobei sich alle Kieselsäure auflöste und die fremde unzersetzte Substanz zurückblieb. Die Auflösung wurde darauf in einer großen Platinschale auf dem Wasserbade abgedampft, bis die Masse staubig trocken erschien, und die Kieselsäure auf die gewöhnliche Weise getrennt. Die so erhaltene Kieselsäure kann als vollkommen rein angesehen werden, denn mit Flußsäure abgedampft, läßt sie eine kaum wägbare Spur eines Rückstandes. Auf diese Weise erhält man zwar nicht die ganze Menge der in dem Mineral enthaltenen Kieselsäure, denn es bleibt gewöhnlich von 1 bis 5 Procent, die sich theils in dem mit Ammoniak erhaltenen Niederschlage befindet, theils bei der Auflösung der Alkalien zurückbleibt. Wird aber die Hitze bei der Abdampfung über 100° gesteigert, so verbindet sich ein Theil der Kieselsäure mit einem Theil der Thonerde, und die erhaltene Kieselsäure löst sich in kohlensaurem Natron gar nicht auf.

Zu der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit wird so viel an Ammoniak zugefügt, dafs die Flüssigkeit schwach danach riecht. Wird zu viel Ammoniak zugesetzt, so löst sich mehr oder weniger Thonerde wieder auf, die nachher bei der Behandlung der Alkalien mit Wasser zurückbleibt. Enthält das Mineral Schwefelsäure, so wird diese erst vor dem Fällen mit Ammoniak mit Chlorbarium gefällt, und der Ueberschuß an Baryt mit Schwefelsäure entfernt. Der mit Ammoniak erhaltene Niederschlag wurde getrocknet, geglüht und gewogen, und nachher auf folgende Weise untersucht. Der Niederschlag wird von den Filteraschen getrennt, feingepulvert, noch einmal geglüht und eine gewogene Menge mit concentrirter reiner Schwefelsäure erhitzt, bis er gelatinirt, und darauf mit vielem heißen Wasser verdünnt und gekocht. Der unaufgelöste flockige Rückstand besteht größtentheils aus Kieselsäure, die aber immer, trotz allem Bemühen, ein wenig Thonerde zurückhält. Beide wurden auf die gewöhnliche Weise durch Schmelzen mit kohlen saurem Natron von einander getrennt.

In der Auflösung der Thonerde in Schwefelsäure wurde die kleine Menge Eisenoxyd durch Kali getrennt, und das Gewicht, mit dem der erhaltenen Kieselsäure, von dem des mit Ammoniak erhaltenen Niederschlags abgezogen.

In der von der Thonerde abfiltrirten Flüssigkeit wurde die Kalkerde mit Oxalsäure und Ammoniak gefällt. Die erhaltene kohlensaure Kalkerde löst sich in Säuren auf, ohne den kleinsten Rückstand zurückzulassen.

Die von der Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit wurde in einer Platinschale abgedampft, und die ammoniakalischen Salze durch Erhitzen bis zum schwachen Glühen fortgejagt. Darauf wurde der Rückstand in wenig Wasser aufgelöst, in einem tarirten Tiegel abgedampft, und, je nachdem die Alkalien als schwefelsaure Salze oder als Chloride vorhanden waren, zum schwachen Glühen erhitzt, oder unter Zusatz von kohlen saurem Ammoniak so lange geglüht, bis das Gewicht constant blieb. Darauf wurde die gewogene Masse in heißem Wasser aufgelöst und das Zurückblei-

bende abfiltrirt, ausgesüßt, gegläht und gewogen, nachher mit kohlensaurem Natron geschmolzen und wie ein gewöhnliches Silicat analysirt. Dieser Rückstand ist zuweilen sehr unbedeutend, und darf ohne merklichen Fehler als Kieselsäure angenommen werden. Zuweilen bleiben ziemlich große Mengen Thonerde oder Manganoxyd zurück, die in einer genauen Analyse durchaus nicht unberücksichtigt bleiben dürfen. Kali und Natron wurden auf die gewöhnliche Weise von einander getrennt, und das Natron als Chlornatrium bestimmt. Die von dem Kaliumplatinchlorid abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit vielem Wasser verdünnt, in einer kleinen Platinschale abgedampft und unter Zusatz von einigen Krystallen Oxalsäure gegläht. Nach Abfiltriren des reducirten Platins wurde das Filtrat abgedampft und als Chlornatrium gewogen. Die Methode mit Schwefelwasserstoff ist mir nie gelungen, denn ich habe auf keine Weise alles Platin mit Schwefelwasserstoff ausfällen können.

#### Analyse des Sodalits aus Litchfield.

Der Sodalit ist in kleinen krystallinischen Massen in Elacolith eingewachsen. Vollkommen spaltbar. Durchscheinend. Farbe: schön saphyrblau.

Vor dem Löthrohr verliert er augenblicklich seine Farbe und wird durchscheinend; stärker erhitzt, schmilzt er unter starkem Aufschäumen zu einem farblosen blasigen Glase. Verhält sich übrigens gerade wie der Sodalit vom Ilmengebirge, dem er überhaupt vollkommen ähnelt.

Er löst sich mit der größten Leichtigkeit in allen Säuren zu einer klaren Flüssigkeit auf; enthält keine Spur von Schwefel.

Es wurden zwei Analysen gemacht, zu I wurde das Mineral in Salpetersäure aufgelöst, um das Chlor zu bestimmen; zu II wurden 2,1725 Grm. in Salzsäure aufgelöst.



	I.	II.	Berechnet.
Kieselsäure	37,30	37,63	37,60
Thonerde	32,88	30,93	31,57
Eisenoxyd		1,08	
Natron	23,86	25,48	25,47
Kali	59		
Chlor	6,97		7,21.

Die Analysen stimmen mit der von v. Kobell aufgestellten Formel



sehr gut überein.

Das Mineral verdankt seine schöne blaue Farbe vielleicht einer Verbindung von Eisensäure. Wird das Eisen als Eisenoxyd betrachtet, so hat man einen kleinen Ueberschuss an  $\text{K}$  in beiden Analysen. Dafs diese blaue Farbe von einer organischen Substanz herrühre, wie man vermuthet hat, scheint kaum möglich in einem im Granit sitzenden Minerale.

#### Analyse des Noseans vom Laacher See.

Die merkwürdige Eigenschaft des Sodalits, von den organischen Säuren sowohl, wie von den starken Mineralsäuren zu einer klaren Flüssigkeit aufgelöst zu werden, führte mich zu einer weiteren Untersuchung der Silicate, die Schwefelsäure enthalten, bei denen sich dieselbe Eigenschaft zeigte. Die mit einander sehr wenig übereinstimmenden Analysen von Bergmann und Varrentrapp lassen keine wahrscheinliche Formel construiren; doch macht Berzelius <sup>1)</sup> darauf aufmerksam, dafs bei dem Häfyn und Nosean vielleicht dieselbe Art von Verbindung stattfindet, wie bei dem Sodalit und Cancrinit, in welchen sich kieselsaures Thonerde-Natron nach basischen Sättigungsgraden mit einem Salze von einem anderen elektronegativen Körper, nämlich mit einem Chlorür oder einem Carbonat verbunden hat. Auch bemerkt er, dafs wenn solche Ver-

1) Rammelsberg, Wörterbuch, Suppl. 1, S. 68.

bindungen in mehreren Verhältnissen stattfinden können, so können sie auch in zufälligen relativen Quantitäten mit einander vermischt vorkommen, und dadurch die Ungleichheit in den Resultaten erklärt werden. Es ist klar, daß man aus diesen nicht eher eine Formel ableiten kann, als bis man zufällig eine oder zwei unvermischte Verbindungen getroffen hat, die eine wahrscheinliche Formel geben. Durch die Güte des Hrn. Krantz kam ich in Besitz einiger sehr schönen Stücke Nosean und Häüyn aus Niedermendig und dem Albanergebirge, die ich einer chemischen Untersuchung unterwarf, indem ich nichts vernachlässigte, was bei der Schwierigkeit der Trennung der Thonerde von der Kieselsäure in dieser Art Verbindungen auf die Genauigkeit der Resultate Einfluß haben konnte.

Der Nosean, den ich untersuchte, ist der den Mineralogen bekannte vom Laacher See.

Vor dem Löthrohr wird er lichter, und schmilzt an den Kanten zu einem blasigen Glase.

Löst sich in allen Säuren auf, ohne dabei Schwefelwasserstoff zu entwickeln.

Es wurden zwei Analysen ausgeführt, wobei das Mineral in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wurde.

Die Resultate auf Hundert berechnet gaben:

	I.	II.	Sauerstoff.
Kieselsäure	36,52	36,53	18,96
Thonerde	29,54	29,42	13,79
Eisenoxyd	44		0,13
Kalkerde	1,09	1,62	0,30
Natron	23,12	22,97	5,91
Chlor	61	61	
Glühverlust	1,37	1,37	
Schwefelsäure	7,66	7,13	4,58
	100,34	99,65	

Besondere Versuche gaben die Menge des Chlors und den Glühverlust an.

Da der Sauerstoff von S, R, R und Si sich wie 3 : 4 : 9 : 12 verhält, so kann man folgende Formel

aufstellen.

$$\text{Na}^3 \text{Si} + 3 \text{AlSi} + \text{NaS}$$

Diese Formel erfordert:

Kieselsäure	36,70
Thonerde	30,58
Natron	24,75
Schwefelsäure	7,95
	<hr/> 99,98.

Ein kleiner Theil des Natrons ist durch Kalkerde ersetzt, auch ist eine kleine Menge Chlor vorhanden, das, in Verbindung mit dem Thonerde-Natron-Silicate als Sodalit, die kleine fehlende Menge der Schwefelsäure vertritt.

Analyse des Häüyn's vom Albanergebirge und von  
Niedermendig.

#### Häüyn vom Albanergebirge.

Der Häüyn vom Albanergebirge ist in kleinen Drusen mit Vesuvian vermischt in einer aus feinen Glimmerschuppen bestehenden Masse. Die klare, homogene, schön grünlichblaue Farbe des Häüyn aus dieser Localität läßt einen ziemlich hohen Grad von Reinheit in diesem Mineral vermuthen.

In dem Kolben erhitzt, decrepitirt er heftig, bekommt allmählig eine hellere, mehr grünliche Farbe, und giebt eine Spur Wasser. In der Platinzange schmilzt er bei einer ziemlich starken Hitze zu einem blaugrünlichen blasigen Glase.

Bei dem Auflösen entwickelte sich ein kaum wahrnehmbarer Geruch nach Schwefelwasserstoff.

Wegen Mangel an Material konnte nur eine Analyse des Albaner Häüyns gemacht werden, wobei 1,1563 Grm. in Salzsäure aufgelöst wurden. Diese gab, auf Hundert berechnet:

		Sauerstoff.
Kieselsäure	32,44	16,856
Thonerde und wenig H	27,75	12,960
Kalkerde	9,96	2,831
Natron	14,24	} 4,050
Kali	2,40	
Schwefelsäure	12,98	7,770
	<u>99,77.</u>	

Die Thonerde enthielt eine Spur Eisenoxyd, das wahrscheinlich in dem Mineral als Eisen mit Schwefel verbunden war.

Von Chlor waren kaum wägbare Spuren vorhanden. Der Sauerstoff von Kieselsäure, Thonerde, Kalkerde, Natron mit Kali und Schwefelsäure verhält sich ziemlich nahe wie 12 : 9 : 2 : 3 : 6.

Man kann also die Formel



aufstellen; sie verlangt:

Kieselsäure	32,47
Thonerde	27,09
Natron	16,44
Kalkerde	9,89
Schwefelsäure	14,09
	<u>99,98.</u>

#### Häüyn von Niedermendig.

Zwei Analysen des Häüyns von Niedermendig geben Resultate, die ziemlich mit den von Varrentrapp früher erhaltenen übereinstimmen. Sie lassen keine einfache Formel construiren.

Die Resultate auf Hundert, berechnet geben:

Kieselsäure	33,90	34,83
Thonerde	28,07	28,51
Eisenoxyd		31
Kalkerde	7,50	7,23
Natron	19,28	18,57
Schwefelsäure	12,01	12,13
	100,76	101,58.

Spuren von Chlor waren auch vorhanden. Das Eisen ist wahrscheinlich als Schwefeleisen in dem Minerale enthalten, denn bei dem Auflösen in Chlorwasserstoffsäure wurde ein sehr schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff wahrgenommen.

Man hat für den Hälyn von Niedermendig mehrere von einander sehr verschiedene Ausdrücke zusammengestellt, die aber mit den gefundenen Resultaten nicht sehr gut übereinstimmen, und die auch kaum als wahrscheinlich angenommen werden dürfen. Der Hälyn vom Albanergebirge, der sich durch seine krystallinische Beschaffenheit, homogene Farbe und Durchsichtigkeit auszeichnet, darf wohl als reiner angesehen werden wie der von Niedermendig, dessen Farbe zwischen der aschgrauen des Noseans und der grünlichblauen des Hälyns vom Albanergebirge schwankt. Nimmt man die Zusammensetzung des letzteren als die des reinen Minerals, so ergibt sich, daß der Nosean sich von dem Hälyn unterscheidet, indem der erstere ein Atom  $R\ddot{S}$  in Verbindung mit dem, beiden gemeinschaftlichen Gliede  $Na^3Si + 3AlSi$  enthält, in dem der Hälyn  $2R\ddot{S}$  erfordert, um seine Zusammensetzung auszudrücken.

Der Hälyn von Niedermendig hat aber etwas mehr Kieselsäure wie die Formel des Hälyns vom Albanergebirge verlangt, doch etwas weniger Thonerde und Schwefelsäure, wohl aber ziemlich dieselbe Menge der Basen  $R$ . Also sieht man augenblicklich, daß der Hälyn von Niedermendig etwas Nosean enthalten muß.

In der That, berechnet man die procentische Zusam-

mensetzung eines Gemisches aus 2 Atomen Häüyn und 1 Atom Nosean, nach den früher gegebenen Formeln, so hat man:

Kieselerde	33,58
Thonerde	28,50
Natron	18,94
Kalkerde	6,82
Schwefelsäure	12,14.

Der Ausdruck:



also scheint am besten mit den Analysen des Häüyn von Niedermendig zu passen, und wird vielleicht als nicht sehr wahrscheinlich angesehen werden.

Der Nosean und der Häüyn von Niedermendig enthalten auch etwas Sodalit, doch in sehr wechselnder Menge. Der Häüyn vom Albanergebirge enthält kaum eine Spur von Chlor.

Die blaue Färbung des Häüyns scheint aber aus einer ganz anderen Ursache herzurühren, wie die der Sodalite. Die Farbe des Sodalits ist schön saphyrblau, verschwindet aber bei einer verhältnißmäfsig sehr niedrigen Temperatur, indem die Probe ihre Durchsichtigkeit behält; der Häüyn vom Albanergebirge läßt sich glühen, ohne dafs seine Farbe merklich verändert wird. Erst beim Schmelzen wird sie lichter, indem das Mineral ein schwach grünliches Glas giebt.

## A n h a n g.

### Ittnerit.

Der Ittnerit gehört zu dieser Klasse von Mineralien in sofern er Schwefelsäure und Chlor enthält, doch löst er sich nur in starken Säuren auf, wobei die Kieselsäure sich als Gallerte abscheidet.

Meine Resultate stimmen ziemlich mit den von Gmelin früher erhaltenen überein, und lassen keine mit den anderen übereinstimmende Formel aufstellen.

Kieselerde	35,69
Thonerde mit wenig H	29,14
Kalkerde	5,64
Natron	12,57
Kali	1,20
Schwefelsäure	4,62
Chlor	1,25
Verlust (Wasser)	9,83
	<hr/> 100,00.

Stellt man die Formel der Mineralien, die  $\text{Na}^3 \text{Si} + \text{AlSi}$  enthalten, neben einander, so hat man folgende Uebersicht:

$\text{Na}^3 \text{Si} + 3 \text{AlSi}$ , die früher für den Elaeolith angenommene Formel;

$\text{Na}^3 \text{Si} + 3 \text{AlSi} + \text{NaCl}$ , Sodalit;

$\text{Na}^3 \text{Si} + 3 \text{AlSi} + \text{NaS}$ , Nosean;

$\text{Na}^3 \text{Si} + 3 \text{AlSi} + 2 \text{CaS}$ , Häfyn vom Albanergebirge;

$\text{Na}^3 \text{Si} + 3 \text{AlSi} + \text{NaS}$  } Häfyn von Niedermendig  
 $2(\text{Na}^3 \text{Si} + 3 \text{AlSi} + 2 \text{CaS})$  }

#### Analyse des Cancrinits aus Litchfield, Maine.

Hexagonal; nach den Flächen eines regulären sechsseitigen Prisma sehr vollkommen spaltbar.

Zwei Abänderungen dieses Minerals kommen neben einander vor.

#### A. In krystallinischen Massen und körnigen Aggregaten.

Härte 5,5 bis 6; spezifisches Gewicht in kleinen Stücken 2,448; citronen- bis schwefelgelb; Glasglanz auf den Spaltungsflächen, außerdem in den Fettglanz geneigt. Durchsichtig bis durchscheinend.

Im Kolben erhitzt, giebt das Mineral Wasser, und verliert augenblicklich seine Farbe; wird erst in der Glühhitze weiß und undurchsichtig, indem die ganze Menge der Kohlensäure leicht ausgetrieben wird.

In der Zange schmilzt es unter starkem Aufschäumen leicht zu einem farblosen durchsichtigen, blasigen Glase. Mit Soda schmilzt es unter Aufschäumen zu einer undurchsichtigen Perle, die von Mangan gefärbt ist. Borax löst es in großer Menge zu einem klaren farblosen Glase auf. Mit dem Phosphorsalze giebt es eine klare Perle, die beim Erkalten milchicht wird. Mit der Kobaltauflösung wird es sehr schön blau.

Es wird von allen Säuren unter starkem Brausen zu einer klaren Flüssigkeit aufgelöst, doch muß die Säure nicht zu concentrirt seyn; in ziemlich concentrirter Chlorwasserstoffsäure löst es sich erst klar auf, und gelatinirt plötzlich, wenn man die Auflösung einen Augenblick kocht. Oxalsäure löst es eben so gut auf, indem die ganze Menge der Kalkerde sich als oxalsaure Kalkerde ausscheidet. Essigsäure und Bernsteinsäure lösen das feingepulverte Mineral eben so schnell wie die starken Mineralsäuren auf.

Bei der Analyse der durchsichtigen, citronengelben Abänderung wurden folgende Zahlen erhalten:

	I.	II.	III.
Kieselsäure	37,42	37,89	37,84
Thonerde	27,70	27,39	} 28,26
Manganoxyd	86	64	
Eisenoxyd	Spur		
Kalkerde	3,91	3,88	3,82
Natron	20,98	} 21,24	20,94
Kali	67		
Chlor	Spur		
Kohlensäure und Wasser	8,77	8,77	8,77
	100,41	99,81	99,53.

Durch den Glühverlust wurde die Gesamtmenge der Kohlensäure und des Wassers bestimmt, denn in der Glühhitze wird durch die Gegenwart von der Kieselsäure und Thonerde jede Spur von Kohlensäure ausgetrieben.

Die genauesten Versuche, um die Menge der Kohlensäure für sich durch den Verlust bei dem Auflösen in ei-



ner Säure zu bestimmen, gaben 5,93 und 5,96 Procent. Ein weniger genauer Versuch in einem anderen Apparate gab 6,30 Procent.

Zieht man 5,95 Kohlensäure, als Mittel der zwei genannten Versuche, von dem Glühverluste ab, so hat man die Menge des Wassers gleich 2,82 Proc. Berechnet man es aus dem Verluste in den Analysen, so ergibt sich das Wasser gleich 2,50, 3,00 und 3,12 Procent.

Die Menge des Chlors ist zwar zu klein, um ganz genau bestimmt zu werden, ein besonderer Versuch gab aber ungefähr 0,04 Procent.

Um die Schwierigkeit der Trennung der Kieselsäure in dieser Art Verbindungen zu zeigen, bemerke ich, daß bei der Analyse dieses Minerals, wo die Kieselsäure auf dem Wasserbade getrocknet wurde, die durch Befeuchten der staubig-trockenen Masse mit Chlorwasserstoffsäure und Behandlung mit Wasser erhaltenen Kieselerde zwischen 34 und 36 Proc. schwankte. In einer Analyse, wo die Kieselsäure nach Trocknem auf dem Wasserbade, über der Berzelius'schen Lampe, doch nicht zum schwachen Glühen, erhitzt wurde, betrug ihre Menge über 40 Proc. Die auf diese Weise erhaltene Kieselsäure löste sich aber gar nicht in kohlensaurem Natron, und enthielt eine bedeutende Menge Thonerde und Natron.

Um die Menge des Chlors bei der Analyse zu bestimmen, wo das Mineral in Salpetersäure aufgelöst wurde, hatte die erhaltene Kieselsäure ein eigenthümliches Aussehen. Sie war nämlich ganz durchsichtig und sah fast wie kleine Quarzstücke aus, hatte dabei das gewöhnliche specifische Gewicht von der chemischen Kieselerde, nämlich 2,20.

#### B. Analyse der grünlichen Abänderung.

In säulenförmigen stängligen Aggregaten, sehr vollkommen spaltbar; auf den Spaltungsflächen Glas- in Fettglanz übergehend; Härte 5 bis 5,5; specifisches Gewicht 2,461; gelblichgrün bis spargelgrün, durchscheinend, in sehr dünnen Stücken fast durchsichtig.

Diese Abänderung verhält sich sonst gerade wie die früher beschriebene.

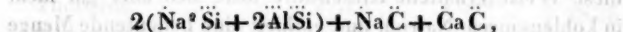
Die Resultate der Analysen auf Hundert berechnet, gaben:

Kieselsäure	37,20
Thonerde	27,59
Manganoxyd, und Eisenoxyd	27
Kalkerde	5,26
Natron	20,46
Kali	50
Chlor	Spur
Glühverlust	9,20
	<hr/> 100,48.

Die Menge der Kohlensäure wurde gleich 5,92 gefunden.

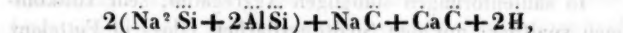
Die grüne Abänderung unterscheidet sich daher von der gelben, indem sie ungefähr 1 Proc. mehr Kalkerde und verhältnißmäßig weniger Natron enthält.

Da in dem gelben durchsichtigen Minerale der Sauerstoff von Kalkerde, Kohlensäure, Natron, Thonerde und Kieselsäure sich wie 1 : 2 : 5 : 12 : 18 verhält, so kann man die Zusammensetzung folgenderweise ausdrücken:



oder 1 Atom wasserfreien Gay-Lussit mit zwei Atomen Elaeolith, wenn man das Wasser als unwesentlich betrachtet. Da aber in dem sorgfältig getrockneten Minerale die Menge des Wassers etwa 2,82 Proc. beträgt, und in den verschiedenen Analysen ein ziemlich constanter Verlust von 2,50 bis 3,00 Proc. stattfindet, so muß man annehmen, daß es als chemisch verbundenes Wasser in dem Minerale vorhanden ist.

Berechnet man daher die Formel:



so hat man folgende procentische Zusammensetzung, die genau mit den Analysen der gelben Abänderung übereinstimmt:

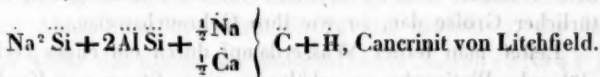
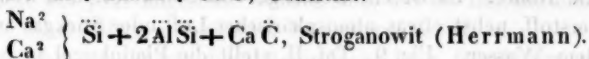
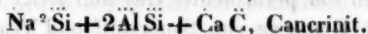
Kieselsäure	38,00
Thonerde	28,18
Natron	21,44
Kalkerde	3,86
Kohlensäure	6,03
Wasser	2,46.

Man kann diese Formel auch



schreiben, indem man das Mineral als ein Cancrinit betrachtet, in dem genau die Hälfte des Kalkspaths durch kohlen-saures Natron ersetzt wird, unter Aufnahme von einem Atom Wasser.

Folgende Zusammenstellung zeigt das Verhältniß der bisher bekannten Silicate, die Kohlensäure enthalten:



Von dem Stroganowit habe ich nie etwas gesehen; auch Davyn, der wahrscheinlich in diese Reihe gehört, habe ich nicht in hinreichend großer Menge bekommen können, um eine genaue Analyse davon auszuführen.

## XII. Ueber die Zersetzung des Wassers durch bloße Hitze; von Hrn. Grove.

(Aus einem Briefe an Hrn. Louyet in Brüssel. *Ann. de chim. et de phys.*, T. XIX, p. 253.)

— **M**eine Abhandlung über die Zersetzung des Wassers durch Hitze ist noch nicht veröffentlicht; sobald sie es seyn wird, werde ich Ihnen ein Exemplar übersenden. Der Ver-

such kann auf mehrfache Weise gemacht werden, am einfachsten auf folgende:

Man schmelze vor dem Knallgasgebläse einen dicken Platindraht, bis sich an seinem Ende eine Kugel von der Gröfse einer kleinen Erbse oder eines Pfefferkorns gebildet hat. Hierauf bringe man destillirtes Wasser zum Sieden und lasse es unter der Luftpumpe erkalten, um es möglichst von Luft zu befreien. Man erwärme dieß Wasser bis  $93^{\circ}$  C., fülle damit eine unten geschlossene Röhre, und kehre diese in einer mit demselben luftfreien Wasser gefüllten Platinschale um. Mittelst einer unter die Schale gestellten Weingeistlampe erhalte man das Wasser auf obiger Temperatur. Hierauf tauche man die kleine Platinkugel in den Docht eines Knallgasgebläses, erhitze sie bis sie schmelzen will, und bringe sie nun rasch unter die Röhre. Sogleich entwickelt sich ein permanentes Gas und steigt in die Röhre. Es ist ein Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff, nebst etwas atmosphärischer Luft oder Stickgas aus dem Wasser. Fig. 9, Taf. II, stellt die Platinkugel in natürlicher Gröfse dar, so wie ihre Gebrauchsweise.

Leitet man ferner Wasserdampf durch ein enges recht glühendes Platinrohr, so erhält man einen Strom von Knallgas. Dasselbe erfolgt, wenn man die Platinkugel durch einen elektrischen Strom weifsglühend macht. Das natürliche Osmium-Iridium, welches im Platinerz vorkommt, wirkt fast wie das Platin selbst, und eben so wirkt, so weit ich urtheilen kann, jede im Wasser unveränderliche Substanz.

Wird ein Eisendraht durch eine Batterie in Wasserdampf erhitzt, so zersetzt sich ein Theil davon, und entfernt man das Bläschen des Gasgemenges, so kann ein anderer Theil des Dampfs zersetzt werden und so fort. Dieselben Resultate erhält man, wenn man einen elektrischen Funken zwischen Platinspitzen in Wasserdampf überschlagen läßt. Mittelst eines neuen, aber einfachen Apparats kann ich durch einen Eisendraht, der durch Elektrizität in Wasserdampf zum Glühen gebracht worden ist, einen Strom von Knallgas hervorbringen.

### XIII. Ueber die Untersuchung der Asche organischer Körper; von Heinrich Rose.

In neueren Zeiten hat man, besonders durch Liebig's Anregungen, mehr Aufmerksamkeit als früher auf die Untersuchung der Asche von Pflanzen und von animalischen Substanzen verwandt. Wir besitzen jetzt schon eine sehr große Menge von quantitativen Analysen solcher Aschen, durch welche unsere Kenntnisse von der chemischen Zusammensetzung der unorganischen Bestandtheile in den organischen Substanzen sehr erweitert werden können.

Es ist indessen oft leicht möglich unrichtige Schlüsse von den Resultaten der erhaltenen Aschenanalysen, so wie diese bis jetzt angestellt worden sind, auf die Bestandtheile im unzerstörten organischen Körper zu ziehen.

Ich muß zuerst diese Bemerkung beim Durchlesen einer Abhandlung von Hrn. Enderlin machen <sup>1)</sup>, der in der Asche des Blutes nur phosphorsaures Natron ( $3\text{Na} + \text{P}$ ) phosphorsaure Kalkerde und Talkerde, Eisenoxyd und phosphorsaures Eisenoxyd, schwefelsaures Natron, schwefelsaure Kalkerde, Chlornatrium und Chlorkalium, aber keine kohlensaure Alkalien fand. Er schloß aus den gefundenen Resultaten auf die vollständige Abwesenheit von kohlensauren Alkalien und von alkalischen Salzen mit organischen Säuren im Blute.

Es leuchtet indessen ein, daß diese Schlüsse in sofern trügerisch seyn können, als bei starker Hitze das gewöhnliche phosphorsaure Natron ( $2\text{Na} + \text{H} + \text{P}$ ) aus kohlensaurem Natron die Kohlensäure austreiben und basisch phosphorsaures Natron bilden kann.

Diese Bemerkung hinsichtlich der Schlüsse, welche Hr. Enderlin aus seinen Untersuchungen gezogen hat, ist schon

1) Annal. der Chemie und Pharmacie, Bd. 49, S. 317 und Bd. 50, S. 53.  
Poggendorff's Annal. Bd. LXX.

von Mehreren gemacht worden. Marchand <sup>1)</sup> hat Enderlin zu widerlegen gesucht; Berzelius macht in seinem neuesten Jahresberichte ebenfalls darauf aufmerksam, und Golding Bird <sup>2)</sup> hat das basisch phosphorsaure Natron ( $3\text{Na} + \text{P}$ ) durch Behandlung von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron ( $2\text{Na} + \text{H} + \text{P}$ ) mit essigsaurem Natron bei Rothglühhitze dargestellt.

Ich habe die Asche des Blutes (Ochsenblut) ebenfalls einer Untersuchung unterworfen, aber bei einem modificirten Verfahren andere Resultate als Hr. Enderlin erhalten.

Ich setzte das Blut in einem bedeckten Platintiegel einer sehr schwachen Rothglühhitze aus. Die erkaltete Masse wurde mit Wasser ausgezogen; der Auszug war vollkommen farblos. Zur Trockniss abgedampft bestand er aus alkalischen Chlormetallen und kohlensauen Alkalien, mit sehr geringen Mengen von schwefelsauren und phosphorsauren Alkalien.

Die mit Wasser ausgezogene Kohle wurde darauf der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure unterworfen. Die filtrirte Auflösung gab mit Ammoniak keinen sehr bedeutenden eisenoxydhaltigen Niederschlag; obgleich er wie fast reines Eisenoxydhydrat aussah, so enthielt er doch etwas Phosphorsäure, so wie Kalkerde und Magnesia. In der filtrirten Auflösung erhielt ich durch oxalsaures Ammoniak eine nicht ganz unbedeutende Fällung von oxalsaurer Kalkerde, woraus sich ein Gehalt von kohlensaurer Kalkerde im verkohlten Blute ergibt, und in der davon getrennten Flüssigkeit war noch eine sehr geringe Menge von Magnesia enthalten.

Die mit Wasser und Chlorwasserstoffsäure behandelte Kohle gab eine sehr bedeutende Menge von rothgefärbter Asche, als sie in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas verbrannt wurde. Sie war in einem halb geschmolzenen Zustand, und enthielt außer Eisenoxyd, welches den Haupt-

1) Journ. für pract. Chemie, Bd. 37, S. 321.

2) Philos. Magaz., Vol. XXVI, p. 532.

bestandtheil derselben ausmachte, noch phosphorsaure Erden und Alkalien <sup>1)</sup>).

Untersucht man nach dem mitgetheilten Verfahren die feuerbeständigen Bestandtheile in den Vegetabilien, so erhält man oft ganz andere Resultate, als die Aschen-Analysen ergeben, die bis jetzt gemacht worden sind.

Die Asche der Erbsen ist von Fresenius und Will, von Bichon, Thon und Boussingault <sup>2)</sup> untersucht worden. Keiner von ihnen giebt in derselben Kohlensäure an.

Nach den Untersuchungen, welche die HH. Dr. Gibbs und Bromeis in meinem Laboratorium angestellt haben, beträgt der Gehalt an Kohlensäure in den Salzen, welche durch Wasser aus den verkohlten Erbsen ausgezogen werden, etwas über 27 Procent. Offenbar ist bei der früheren Methode der Einäscherung die Kohlensäure gänzlich verjagt worden. Phosphorsäure ist nur in geringer Menge in dem wässrigen Auszug der verkohlten Erbsen zu finden.

Werden die verkohlten Erbsen, nachdem sie durch Wasser ausgezogen worden sind, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, so erhält man in der Auflösung eine, wiewohl nicht sehr beträchtliche Fällung von phosphorsauren Erdsalzen.

Aschert man darauf die mit Wasser und Chlorwasserstoffsäure erschöpften verkohlten Erbsen in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas vollständig ein, so erhält man eine sehr bedeutende Menge von Asche, die vorzüglich aus phosphorsauren Erdsalzen und Alkalien besteht.

Dafs die Art der Einäscherung der organischen Substanzen auf die Zusammensetzung der Asche einen grofsen Einflufs hat, ist schon von mehreren Chemikern bemerkt worden, namentlich von Erdmann <sup>3)</sup>. Er zeigte, dafs saure

1) Nachdem diese Bemerkungen schon niedergeschrieben waren, ersah ich, dafs Lehmann auf einem andern Wege auch kohlen saures Alkali aus dem Blute dargestellt hat. (Pharm. Centralblatt vom 3. Febr. 1847.)

2) Journal für praktische Chemie, Bd. 38, S. 22,

3) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 54, S. 353.

Phosphate, welche weisse Fällungen mit salpetersaurer Silberoxydauflösung gaben, durch das Glühen mit Kohle einen bedeutenden Theil der Phosphorsäure verlieren, und dann die Silberoxydauflösung gelb fällen; er bemerkte ferner, daß Chlor und Schwefelsäure in sehr verschiedenen Mengen in den Aschen enthalten seyn können, je nach der Art der Einäscherung, und daß Chlor in manchen Saamenaschen gar nicht gefunden werde, während der wässrige Auszug des Saamens merkliche Mengen von Chlornatrium enthält. — Auch Mitscherlich <sup>1)</sup> hat auf viele Umstände aufmerksam gemacht, durch welche bei der Einäscherung der organischen Substanzen die Asche derselben zersetzt und verunreinigt werden kann.

Die Art und Weise der Bestimmung der feuerbeständigen Bestandtheile in einer organischen Substanz, wie ich sie oben auseinandergesetzt habe, erscheint mir zweckmäßiger, wenigstens rationeller, als die gewöhnlichen Methoden der Einäscherung. Man kann dagegen einwenden, daß sie zeitraubender ist, als eine Analyse einer auf gewöhnliche Weise erhaltenen Asche; aber man erhält durch sie nicht nur weit richtigere Resultate, sondern es können durch dieselbe auch manche Fragen beantwortet werden, die man hinsichtlich der Art und Weise aufwerfen kann, wie oder in welchen Verbindungen die in der Asche gefundenen Bestandtheile in der organischen Substanz enthalten waren.

Nach der Methode, die ich hiemit vorschlage, verkohlt man die organische Substanz bei sehr gelinder Rothglühhitze, so daß nach dem Erkalten das Wasser, womit die verkohlte Masse behandelt wird, sich nicht gelblich oder bräunlich färbt. Bei dieser Temperatur, welche in der behandelten Substanz durch die Verflüchtigung so vieler Stoffe niedriger ist, als man vielleicht aus der angewandten Erhitzung schliessen mag, werden weder die alkalischen Chlormetalle verflüchtigt, noch kann aus ihnen das Chlor als Chlorwasserstoff durch saure phosphorsaure Salze verjagt werden. Die phosphorsauren Alkalien und Erden können nicht Kohlensäure aus den in der organischen Substanz vor-

1) Monatsbericht der Berliner Academie, 1845, S. 236.



handenen oder durch die Verkohlung gebildeten kohlensauern Alkalien austreiben; eben so wenig kann Phosphorsäure aus ihren Verbindungen durch Kieselsäure verjagt, durch Kohle reducirt und als Phosphor verflüchtigt werden.

Die Verkohlung geschieht entweder in einem geräumigen bedeckten Platintiegel über der Spirituslampe, oder in einem geräumigen bedeckten Thontiegel bei größeren Mengen der organischen Substanz, besonders wenn dieselbe nicht schmilzt. Wenn man keinen bedeutenden empyrenmatischen Geruch mehr bemerkt, hört man mit der Erhitzung auf, und behandelt die erkaltete Masse mit Wasser.

Man läßt das Wasser einige Zeit in Berührung mit der verkohlten Substanz, und befördert durch Erhitzung die Auflösung der auflösblichen Salze. Das Aussüßen erfordert sehr viel Zeit und viel heißes Wasser. Wenn aber die Untersuchung nicht den höchsten Grad der Genauigkeit erreichen soll, so unterbricht man das Aussüßen, wenn mehrere Tropfen des Waschwassers nur einen fast nicht sichtbaren Rückstand beim Abdampfen auf Platinblech hinterlassen. Dieser Punkt ist nach nicht sehr langer Zeit erreicht.

In dem wäsrigen Auszuge befinden sich die alkalischen Salze. Die alkalischen Chlormetalle sind als solche in der organischen Substanz vor der Verkohlung enthalten gewesen, eben so wie wenigstens zum Theil die schwefelsauren und die phosphorsauren Alkalien. Findet man, wie in den häufigsten Fällen, kohlensaures Alkali in dem wäsrigen Auszuge der verkohlten Masse, so präexistirte dieses entweder in der organischen Substanz, oder das Alkali war in derselben an eine organische Säure, oder an einen andern organischen Körper gebunden, der gegen Alkali die Rolle einer Säure spielt.

Ist in der organischen Substanz schwefelsaure Kalkerde vorhanden gewesen, so ist dieselbe durch Gegenwart einer hinreichenden Menge von kohlensauern Alkalien in der verkohlten Masse bei der Behandlung derselben mit Wasser in schwefelsaures Alkali und in kohlensaure Kalkerde verwandelt worden.

Eben so ist bei Gegenwart von phosphorsaurer Kalk-

erde in der verkohlten Masse durch die kohlenaugen Alkalien derselben eine gewisse Menge von phosphorsauren Alkalien in dem wässrigen Auszug gebildet worden. Kohlensaures Alkali und phosphorsaure Kalkerde zersetzen sich selbst durch's Schmelzen bei sehr erhöhten Temperaturen nicht vollständig. Eben so ist die gegenseitige Zerlegung bei Gegenwart von vielem Wasser nur unvollständig, und man erhält in dem wässrigen Auszuge um so mehr phosphorsaures Alkali, je concentrirter die Auflösung ist, je mehr kohlensaures Alkali sich darin findet, und je länger die Digestion der verkohlten Masse bei erhöhter Temperatur stattgefunden hat.

Man wird indessen schwefelsaures und phosphorsaures Alkali in weit kleineren Mengen in dem wässrigen Auszug der verkohlten Masse finden, als man es aus den bisher bekannten Aschen-Analysen vermuthen sollte. Oft sind beide, und namentlich letzteres nur vorhanden, wenn bei der Verkohlung eine zu starke Hitze angewandt worden ist.

Es ergibt sich aber hieraus, daß die Beschaffenheit der Salze im wässrigen Auszuge je nach der Temperatur bei der Verkohlung und dem längeren oder kürzeren Digeriren der Masse mit Wasser etwas verschieden ausfallen kann. Wenn die Verkohlung bei einer zu großen Temperatur geschah, so kann der größte Theil der kohlenaugen Alkalien durch die phosphorsauren Erdsalze zersetzt worden seyn.

Die genaue Untersuchung der Salze im wässrigen Auszuge der verkohlten Masse von der organischen Substanz ist mit keinen großen Schwierigkeiten verbunden. Nur durch einen Umstand wird sie etwas schwieriger. Kohlensaure und phosphorsaure Kalkerde und Talkerde sind oft in den Auflösungen neutraler alkalischer Salze in einem nicht ganz unbedeutenden Maasse auflöslich, namentlich in kohlenaugen und phosphorsauren Alkalien. Durch die Länge der Zeit setzen sie sich aus den Auflösungen ab, besonders nach dem Erhitzen. Wenn man daher den wässrigen Auszug abdampft, so pflegt er sich etwas zu trüben und geringe Mengen von unlöslichen Erdsalzen fallen zu lassen.

Man muß ihn daher beinahe bis zur Trockniss abdampfen, mit Wasser verdünnen und die Auflösung längere Zeit stehen lassen. Wenn sich die Erdsalze abgesetzt haben, so wird filtrirt, die filtrirte Auflösung zur Trockniss abgedampft und dem Gewichte nach bestimmt.

Bei Abwesenheit von phosphorsaurem und kohlensau-rem Alkali ist die Untersuchung sehr leicht. Man bestimmt in einem passenden Apparate die Menge der Kohlensäure durch Zersetzung mit Salpetersäure, und darauf die des Chlors durch Silberoxydauflösung, und kann nach Fortschaffung des Silberoxyds mittelst Chlorwasserstoffsäure und Concentrirung der Flüssigkeit durch Platinchlorid das Kali vom Natron scheiden.

Bei Anwesenheit von schwefelsaurem und phosphorsau-rem Alkali ist es besser, die Menge der alkalischen Salze zu theilen, und in der einen Hälfte blofs die Menge des Chlors und der Alkalien zu bestimmen, in der andern hin-gegen die Menge der Kohlensäure durch Zersetzung mit Chlorwasserstoffsäure, die der Schwefelsäure durch ein Ba-ryterdesalz, und nach Fortschaffung der Baryterde vermit-telst Schwefelsäure und Uebersättigung mit Ammoniak die Menge der Phosphorsäure mittelst der Auflösung eines Talkerdesalzes, welche mit Chlorammonium versetzt wor-den ist.

Die mit Wasser erschöpfte verkohlte Masse wird län-gere Zeit mit Chlorwasserstoffsäure digerirt und erhitzt, und darauf mit Wasser ausgesüßt. Diese Aussüßung erfordert weit mehr Zeit und Wasser, als die Behandlung der ver-kohlten Masse mit Wasser, und wollte man das Auswa-schen so lange fortsetzen, bis einige Tropfen des Wasch-wassers keine Opalisirung mit einer Silberoxydauflösung hervorbringen, so würde man, namentlich bei Behandlung von sehr großen Mengen der verkohlten Masse, unglaub-lich viel Zeit, viele Monate, darauf verwenden müssen. Man süßt daher nur so lange aus, bis eine bedeutende Menge des Waschwassers, mit Ammoniak versetzt, keine Spur von Fällung zeigt. Man wird dann auch sehen, daß viel von

dem Waschwasser, auf Platinblech verdampft, keinen bemerkbaren Rückstand mehr hinterläßt. Dieses Auswaschen erfordert, besonders wenn man heisses Wasser anwendet, nicht sehr viel Zeit.

Die saure Auflösung enthält die phosphorsauren Erdsalze, welche als solche in der organischen Substanz vorhanden waren, so wie das Eisenoxyd. Man fällt sie durch Ammoniak, und nachdem man die Menge des Niederschlags dem Gewichte nach bestimmt hat, trennt man in demselben die Basen von der Phosphorsäure. Ich werde in einer späteren Abhandlung in diesen Annalen eine Methode angeben, nach welcher dies ohne besondere Schwierigkeiten geschehen kann.

Nach Abscheidung der phosphorsauren Erdsalze vermittelet Ammoniaks ist eine kleine Menge derselben in der abfiltrirten Flüssigkeit durch die Gegenwart des Chlorammoniums aufgelöst geblieben. Setzt man daher zu dieser oxalsaures Ammoniak, so erhält man einen Niederschlag von oxalsaurer Kalkerde. Aber die Menge desselben ist gewöhnlich gröfser, als sie der durch Chlorammonium aufgelösten phosphorsauren Kalkerde entspricht. Ein Theil der Kalkerde ist also als kohlensaure Kalkerde in der verkohlten Masse enthalten gewesen, oder hat sich durch Zersetzung der schwefelsauren und phosphorsauren Kalkerde durch kohlensaure Alkalien gebildet.

In der von der oxalsauren Kalkerde getrennten Flüssigkeit findet man durch Zusatz einer Auflösung von phosphorsaurem Natron die Gegenwart von etwas Magnesia.

Die aus dem wäfsrigen Auszuge sich abgeschiedenen unlöslichen Erdsalze können gemeinschaftlich mit den in dem sauren Auszug der verkohlten Masse enthaltenen untersucht werden.

Was nun die durch Wasser und Chlorwasserstoffsäure erschöpfte verkohlte Masse betrifft, so sollte man vermuthen, dafs sie nur Kieselsäure oder durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzbare Silicate enthalten könne. Sie liefert aber durch vollständige Verbrennung der Kohle

noch eine sehr große Menge von Asche, auch wenn die organischen Substanzen keine Kieselsäure oder nur Spuren davon enthalten.

Die vollständige Verbrennung der Kohle habe ich früher in Glasröhren von schwer schmelzbarem Glase bewerkstelligt, in denen die Kohle bis zum Glühen gebracht wurde, während ich einen Strom von Sauerstoffgas darüber leitete. Diese Art der Verbrennung hat aber ihre Unbequemlichkeiten. Hat man eine nur einigermaßen bedeutende Menge von organischer Substanz angewandt, so hat man so viel Kohle erhalten, daß eine Glasröhre, selbst von sehr weitem Durchmesser, mehrere Male damit gefüllt werden müßte, wenn sie vollständig verbrennen soll. Die Röhre wird aber stark angegriffen, und hält selten eine zweite Erhitzung aus. Die Verbrennung geschieht in den meisten Fällen höchst unvollständig, und erfordert eine sehr lange Zeit, wenn man während der Erhitzung nur einen schwachen Strom von Sauerstoffgas hinzuleitet; es ist ein rascher Strom erforderlich, damit die Verbrennung gut gelinge. Durch einen raschen Strom kann aber leicht eine bedeutende Menge von Asche fortgerissen werden, besonders wenn sie von leichter Beschaffenheit ist. Man kann dies zwar zum Theil dadurch verhindern, daß man das austretende Gas durch eine Wasserschicht leitet, durch deren verschiedene Höhe man einen verschiedenen Druck hervorbringen kann; aber man verhindert das Wegschleudern der Asche doch dadurch nicht vollständig; und bringt man auf diese Weise einen zu starken Druck an, so kann bei der starken Erhitzung die Glasröhre ausgeblasen werden <sup>1)</sup>).

Der größte Nachtheil der Anwendung der Glasröhren besteht aber darin, daß es fast unmöglich ist, die Asche in der Glasröhre so zu sammeln, daß sie mit Genauigkeit ihrem Gewichte nach bestimmt werden kann. Gewöhnlich ist dieselbe von der Art, daß sie bei der Verbrennungshitze eine anfangende Schmelzung erlitten hat; sie läßt sich

1) Das bei der Sperrung angewandte Wasser enthält, wenn die Kohle von stickstoffhaltigen Körpern angewandt wird, Cyanverbindungen.

dann durch mechanische Mittel, oder durch Anwendung von Auflösungsmitteln nur unvollkommen vom Glase trennen. Durch Anwendung von dünnem Platin- oder Silberblech, welches man in die Glasröhre bringt, ehe die Kohle hinein gelegt wird, werden diese großen Nachtheile wenigstens nicht ganz verhindert, und es entstehen bei Anwendung desselben neue.

Ich bediene mich deshalb bei der Verbrennung der verkohlten Masse einer andern Methode, mit deren Erfolg ich zufrieden seyn kann. — Seit längerer Zeit wende ich zu Reductionen vermittelst Wasserstoffgas nicht mehr sogenannte Kugelhöhen an, sondern lege die zu reducirende Substanz in einen Porcellan- oder Platintiegel, welcher mit einem Platindeckel versehen ist, der in der Mitte ein Loeh hat, durch welches eine gekrümmte silberne Röhre geführt, die eine Länge von ungefähr 8 Zollen haben muß, und durch die das getrocknete Wasserstoffgas in den Tiegel geleitet wird. Das Gas entweicht während des Glühens des Tiegels zwischen Deckel und Tiegel. — Ebelmen hat sich in neueren Zeiten eines ähnlichen Apparats zur Reduction der Manganoxyde zu Manganoxydul bedient.

Dieser Apparat kann mit vielem Vortheil zur Verbrennung der verkohlten Masse angewandt werden, wenn durch das Rohr ein Strom von Sauerstoffgas in den Tiegel geleitet wird. Man füllt den Tiegel mit der verkohlten Masse bis zur Hälfte oder mehr, erhitzt ihn über der Spirituslampe und leitet einen Strom von Sauerstoffgas hinein. Bei gehöriger Vorsicht verliert man durch Wegstäubung nichts von der Asche, und die Verbrennung geht rasch von staten. Man legt von Zeit zu Zeit neue Kohle in den Tiegel. Durch dieses bequeme Nachfüllen kann man nach vollendeter Verbrennung die erhaltene Asche mit einer Genauigkeit wägen, wie es so leicht nicht der Fall ist, wenn man sie auf eine andere Weise erhalten hat.

Geschieht diese Verbrennung in einem Platintiegel, so wird derselbe bisweilen etwas angegriffen. Ein silberner Tiegel kann durch die Hitze der Verbrennung in eine an-

fangende Schmelzung kommen. Am besten ist es, einen Porcellantiegel anzuwenden, der weit weniger als Glas angegriffen wird. Ist derselbe sehr dünn und etwas durchscheinend, so kann man deutlich durch das Erglühen desselben den Gang der Verbrennung beobachten.

Das Gewicht der erhaltenen Asche, hinzugefügt zu dem des abgedampften wässrigen Auszugs aus der verkohlten Masse, und dem der unlöslichen Erdsalze, welche durch die Chlorwasserstoffsäure aufgelöst worden sind, geben die richtige Menge der feuerbeständigen Bestandtheile der angewandten organischen Substanz.

Die erhaltene Asche besteht, namentlich wenn vegetabilische Substanzen angewandt worden sind, aus ähnlichen Bestandtheilen, wie die sind, welche man in den wässrigen und den sauren Auszügen der verkohlten Masse gefunden hat. Hat man in diesen Alkalien gefunden, so findet man dieselben auch in der Asche der ausgezogenen verkohlten Substanz, sonst besteht dieselbe vorzüglich aus phosphorsauren Erdsalzen. Ich habe schon oben angeführt, daß der Eisengehalt des Blutes fast vollständig in dieser Asche angetroffen wird. Man findet nur ungefähr den zehnten Theil davon in dem sauren Auszug der verkohlten Masse, und überhaupt um so weniger, je sorgsamer die Verkohlung beim Ausschluss der Luft geschehen ist.

Wenn in der organischen Substanz keine Kieselsäure enthalten ist, so kann man verschiedene Ansichten über den Ursprung der Asche von der mit Wasser und Säure ausgezogenen verkohlten Masse aufstellen.

Die wahrscheinlichste Ansicht ist wohl die, sie von einer unvollkommenen Ausziehung der beiden Auflösungsmittel, des Wassers und der Chlorwasserstoffsäure, herzuleiten. Wenn eine organische Substanz durch die Hitze zerstört wird, so kann die entstandene Kohle solche Höhlungen bilden, daß die davon umschlossenen unorganischen Salze gegen die Auflösungsmittel geschützt werden. Die Blutkugeln des Blutes, die Kugeln der Hefe, die Zellen der Pflanzen bilden nach der Verkohlung vielleicht



äußerst kleine Bläschen mit so kleinen Oeffnungen, daß keine Flüssigkeit in dieselbe dringen kann. Daß die Gefäße des Holzes äußerst dünne Fasern mit kleinen Oeffnungen durch die Verkohlung bilden können, wissen wir durch Degen's Untersuchungen <sup>1)</sup>.

Es wurde indessen die verkohlte Masse einer organischen Substanz (Hefe), nachdem sie durch Wasser und Chlorwasserstoffsäure sorgfältig ausgezogen worden war, auf der Agatplatte aufs feinste zerrieben. Die beiden Auflösungsmittel zogen darauf nur unwägbare Spuren von feuerbeständigen Bestandtheilen aus, und nach Verbrennung der ausgezogenen verkohlten Masse erhielt ich dieselbe bedeutende Menge von Asche, die ich aus der nicht zerriebenen Kohle erhalten hatte.

Man kann indessen immer noch annehmen, daß die äußerst kleinen Bläschen durch das Zerreiben auf der Agatplatte nicht zerstört und zerrissen wurden. Die Untersuchung durch das Mikroskop gab hieüber keine Aufklärung.

Man weiß, daß durch eine Verwandtschaft schwächerer Art die Kohle gewisse Salze aus ihren Lösungen aufnimmt. Ich habe auch oben erwähnt, daß wenn die verkohlte organische Substanz mit Chlorwasserstoffsäure behandelt worden ist, es fast unmöglich ist, durch Auswaschen mit Wasser die Säure davon zu entfernen.

Wenn man aber der Asche diesen Ursprung zuschreiben will, so ist die Menge, die man erhält, zu beträchtlich; denn es ist bekannt, daß die Salze, welche Kohle aufgenommen hat, durch lange Behandlung mit Wasser von verschiedenen Temperaturen endlich ganz von derselben getrennt werden können.

Ich mengte schwefelsaures Kali und phosphorsaure Kalkerde mit Zucker, und verkohlte das Gemenge. Wasser und darauf Chlorwasserstoffsäure zogen beide Salze so vollständig aus der verkohlten Masse, daß dieselbe nach der Verbrennung in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas keine Spur von Asche zurückliefs.

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 35, S. 468.



Mehrere saure phosphorsaure (metaphosphorsaure) Salze sind nach dem Glühen in Chlorwasserstoffsäure unlöslich. Es könnte dies die Ursach des Aschenrückstandes von der verkohlten Masse seyn. Aber obgleich wohl fast immer in dieser Asche Phosphorsaure angetroffen wird, so ist sie in derselben nicht immer mit den Basen als saure Salze verbunden. Es ist ferner die Asche selbst, wenn sie nicht Kieselsäure enthält, in Chlorwasserstoffsäure löslich, nachdem die Salze bei der gänzlichen Verbrennung der Kohle im Sauerstoffgase einer weit höheren Temperatur ausgesetzt worden waren, als die ist, welche bei der Verkohlung der organischen Substanz stattgefunden hat.

Auch geglühtes Eisenoxyd ist in Chlorwasserstoffsäure zwar nicht unlöslich, aber etwas schwerlöslich. Man könnte annehmen, dafs es aus dieser Ursache nicht durch die Säure aus dem verkohlten Blute ausgezogen werden könne. Aber nicht nur mufs es, wenn es als Eisenoxyd darin enthalten ist, wegen seines fein zertheilten Zustandes leichter in Chlorwasserstoffsäure auflöslich seyn, sondern es ist das, nach Verbrennung der Kohle, in der Asche sich findende Eisenoxyd, das einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt gewesen ist, in Chlorwasserstoffsäure auflöslich.

Die phosphorsauren Alkalien und Erden, welche man in der Asche der ausgewaschenen verkohlten Masse findet, können auch nicht mit der Kohle als Phosphormetalle eigener Art gemengt enthalten seyn, ähnlich dem Phosphoreisen, das in Chlorwasserstoffsäure vollkommen unlöslich ist. Man könnte annehmen, dafs sie aus den phosphorsauren Alkalien und Erden durch Reduction vermittelt der Kohle entstanden wären. Es ist wohl kaum nöthig, diesen Einwand zu beantworten. Denn es ist bekannt, dafs die neutralen und basischen phosphorsauren Alkalien und Erden durch Kohle selbst nicht bei hoher Temperatur reducirt werden, wenigstens nicht bei Abwesenheit von Kieselsäure, oder einer ähnlichen feuerbeständigen Säure. Aber auch selbst aus sauren phosphorsauren Salzen kann der Ueberschufs der Phosphorsaure nicht bei der Temperatur durch

Kohle reducirt werden, welche von mir bei der Verkohl-  
 lung der organischen Substanzen angewandt wurde.

Es könnte aber, namentlich bei der Verkohl-  
 lung des Bluts, aus dem phosphorsauren Eisenoxyd durch Reduction  
 vermittelt Kohle, sich in Chlorwasserstoffsäure unlösliches  
 Phosphoreisen bilden. Obgleich ich überzeugt war, daß  
 dieß nicht bei der Temperatur, welche ich bei der Ver-  
 kohlung organischer Substanzen anwandte, der Fall seyn  
 konnte, so mischte ich doch innig phosphorsaures Eisen-  
 oxyd mit Zucker, und verkohlte das Gemenge bei einer  
 Temperatur, die höher war, als sie bei den Verkohlungen  
 stattgefunden hatte. Aber Chlorwasserstoffsäure zog das  
 Salz so vollständig aus der verkohlten Masse, daß dieselbe  
 darauf ohne Rückstand in einer Atmosphäre von Sauerstoff-  
 gas verbrannte.

Man könnte annehmen, daß die Salze, welche man in der  
 Asche der ausgezogenen verkohlten Masse findet, mit organi-  
 schen Substanzen so innige Verbindungen bilden, daß sie  
 erst nach gänzlicher Zerstörung mit Reagentien zu entdecken  
 sind. Aber schon durch die Verkohlung werden die organi-  
 schen Substanzen so zerstört, daß wenn die unorgani-  
 schen, in der Asche sich findenden Salze in jenen präexi-  
 stirend vorhanden wären, sie durch die Auflösungsmittel aus-  
 gezogen werden können, in denen sie auflöslich sind.

Es bleibt noch eine Ansicht über den Ursprung der  
 Asche übrig. Die Salze, welche in derselben gefunden wer-  
 den, haben vielleicht als solche in der organischen Sub-  
 stanz nicht präexistirt, und haben sich erst bei der Ver-  
 brennung der Kohle durch Oxydation gebildet.

Wir wissen seit langer Zeit, daß die Proteinverbindun-  
 gen, sowohl die animalischen als auch die vegetabilischen  
 Ursprungs, Schwefel und Phosphor in einem nicht oxydir-  
 ten Zustande enthalten, aber daß auch die Radicale von  
 Erden und Alkalien in den organischen Substanzen in ei-  
 nem nicht oxydirten Zustande, vielleicht mit jenen Elemen-  
 ten verbunden, enthalten seyn können, ist meines Wissens  
 noch nicht als Muthmaßung ausgesprochen worden.

Es müßten dieß freilich Verbindungen von ganz besonderer Art seyn, wie wir ähnliche noch nicht kennen. Sind sie wirklich mit organischen Substanzen im lebenden Körper vereinigt, so müssen sie durch Zerstörung derselben mittelst der Verkohlung noch nicht wesentlich verändert werden, oder es haben sich Verbindungen der Kohle und des Stickstoffs mit ihnen gebildet, welche im Wasser und in Chlorwasserstoffsäure unlöslich sind.

Ich habe im Vorhergehenden die Bemerkung geäußert, daß in der Asche der mit Wasser und Säure ausgezogenen verkohlten Masse von organischen, namentlich von vegetabilischen Stoffen ähnliche Salze sich finden, wie in dem wässrigen und sauren Auszug derselben. Nur durch eine lange Reihe von Untersuchungen kann diese Ansicht bestätigt werden. Sollte sie sich indessen bestätigen, so sind vielleicht in den lebenden Pflanzen die Salze, welche wir nach der Zerstörung derselben in ihrer Asche finden, nur zum Theil als solche, zum Theil aber in einem desoxydirten Zustande enthalten. Die unorganischen Salze also, welche von der lebenden Pflanze aus dem Boden aufgenommen werden, werden von derselben zum Theil desoxydirt, und bilden in diesem Zustande Verbindungen mit organischen Substanzen ihres Körpers.

Wahrscheinlicher noch als hinsichtlich der Pflanzen ist diese Ansicht bei manchen animalischen Substanzen, namentlich beim Blute. Schon seit längerer Zeit hat man vermuthet, daß in demselben das Eisen in einem nicht oxydirten Zustande enthalten sey, und nach neueren Untersuchungen von Mulder <sup>1)</sup> kann man sogar aus dem Hämatin den Eisengehalt desselben unter Wasserstoffgasentwicklung durch Säuren extrahiren. Durch meine oben angeführten Versuche erlangt zwar diese Ansicht noch mehr Wahrscheinlichkeit; doch ist es andererseits sonderbar, daß das Eisen sich aus dem verkohlten Blute nicht durch Chlorwasserstoffsäure ausziehen läßt.

Ich glaube, daß es von Interesse ist, diesen Gegen-

1) Journ. für pract. Chemie, Bd. 32, S. 186.

stand weiter zu verfolgen. Es ergibt sich wohl aus dem Vorhergehenden, daß die mitgetheilte Ansicht nicht durch vielfältige Analysen von Pflanzenaschen, die nach den bisher üblichen Methoden dargestellt worden sind, bestätigt oder widerlegt werden kann, sondern mehr durch einen Gang, wie ich ihn im Vorhergehenden erörtert habe, und den ich daher als eine rationellere Methode der Untersuchung bezeichnete.

Ich habe im Vorhergehenden gezeigt, daß aus mehreren organischen Substanzen nach ihrer Verkohlung durch Wasser oft sehr bedeutende Mengen von kohlensauen Alkalien ausgezogen werden können, wenn auch aus früheren Untersuchungen hervorging, daß in der Asche derselben keine Kohlensäure gefunden wurde.

Aber nicht alle organische Substanzen geben auf die angeführte Weise kohlensaure Alkalien, wenn auch bedeutende Mengen von Alkali in der Asche derselben enthalten sind. Merkwürdig in dieser Hinsicht verhält sich die Hefe. Aus der Untersuchung von Mitscherlich <sup>1)</sup> geht hervor, daß in der Asche derselben keine Kohlensäure und Chlormetalle sind, und meine Untersuchungen zeigen, daß dieselben auch im wässrigen Auszuge der verkohlten Hefe nicht zu finden sind. Beim Verkohlen verbreitete die Hefe einen ähnlichen Geruch wie die Proteinverbindungen. Der wässrige Auszug der verkohlten Masse bläute das Lackmuspapier nicht, wurde beim Abdampfen trübe und setzte eine bedeutende Menge von phosphorsauren Erdsalzen ab; die bis zur Trockniss abgedampfte Masse gab mit Wasser mit Hinterlassung derselben eine filtrirte klare Auflösung, die das Lackmuspapier sehr schwach röthete, also keine Spur von kohlensauen Alkalien enthielt. Es waren in ihr nur phosphorsaure Alkalien, mit sehr kleinen Spuren von schwefelsauren Alkalien und Chlormetallen aufzufinden. — Die verkohlte Masse mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, gab eine Auflösung, aus welcher Ammoniak einen starken Niederschlag von phosphorsauren Erdsalzen fällte.

Die

1) Monatsber. der Berl. Academie 1845, S. 236.

Die mit Wasser und Säure ausgezogene Kohle gab bei der Verbrennung eine sehr große Menge von Asche, welche ähnliche Bestandtheile enthielt, wie die sind, welche aus der verkohlten Masse durch Wasser und Chlorwasserstoffsäure ausgezogen worden waren.

Ich habe schon oben angeführt, daß wenn diese Kohle auf der Agatplatte aufs feinste zerrieben wird, sie dennoch den Auflösungsmitteln keine salzartigen Verbindungen abtrifft, und beim Verbrennen dieselbe Menge von Asche liefert, wie vor dem Zerreiben.

Zu diesen Versuchen, welche mit denen, welche Mitscherlich erhalten hat, ganz übereinstimmen, wurde eine Oberhefe angewandt, welche durch Auswaschen vollkommen gereinigt worden war. Man kann vielleicht andere Resultate erhalten, wenn nicht ausgewaschene Hefe zu den Versuchen angewandt wird.

Denn die von der Hefe durch Filtration abgedampfte bierichte Flüssigkeit verbreitete beim Verkohlen nicht den unangenehmen Geruch, wie die Hefe selbst, oder wie ihn stickstoffhaltige Substanzen im Allgemeinen bei erhöhter Temperatur zeigen. Die mit Wasser ausgezogene Auflösung der verkohlten Masse abgedampft, enthielt sehr viel kohlen-saures Alkali, brauste daher stark mit Säuren, viel Chlorkalium, aber nicht sehr bedeutende Mengen von phosphorsaurem Kali. Die mit Wasser und Chlorwasserstoffsäure erschöpfte Kohle gab eine nicht unbedeutende Menge von Asche von leichter Beschaffenheit, die außer phosphorsäuren Salzen auch viel Kieselsäure enthielt, welche auch Mitscherlich in der Asche des Bieres gefunden hat <sup>1)</sup>.

- 1) Nachdem diese Abhandlung in der Academie der Wissenschaften vorgelesen und dem Herausgeber dieser Annalen zum Druck übergeben worden war, erhielt ich von Berzelius, dem ich das Wesentlichste aus derselben mitgetheilt hatte, einen Brief, in welchem derselbe gegen mich äußert, daß er eine ähnliche Ansicht, wie die von mir aufgestellte, über die Asche des Blutes, schon vor mehr als 40 Jahren in seinem Werke über Thierchemie ausgesprochen hat. Sie findet sich auch in Schweigger's Journ. für Chemie und Physik, Bd. 9, S. 391 (1813). In den verschiedenen Auflagen des Lehrbuches der Chemie von Berzelius ist indessen dieselbe nie geäußert worden.

XIV. *Ueber das Kreatin im Harn;*  
*von W. Heintz.*

Vor mehr als zwei Jahren liefs ich im 63. Bande dieser Annalen (S. 602) eine Notiz drucken, betitelt »Ueber eine neue Säure im menschlichen Harn.« Ich hatte damals, als ich, veranlaßt durch Liebig's schöne Arbeit »Ueber die Constitution des Harns der Menschen und der fleischfressenden Thiere, 50 Pfund frischen Harn der Untersuchung auf Milchsäure unterworfen hatte, diese Säure nicht gefunden, wie sie auch Liebig vor mir im gefaulten Harn nicht hatte auffinden können. Dagegen erhielt ich eine geringe Menge einer schwerlöslichen Zinkverbindung aus demselben, welches ich anfänglich für milchsaures Zinkoxyd hielt, später aber als eine Verbindung dieses Oxyds mit einer eigenen krystallisirbaren, in Wasser leicht löslichen Säure zu erkennen glaubte. Die ganze Menge der aus jenen 50 Pfund Harn erhaltenen und mir zu Gebote stehenden Substanz betrug aber nur  $\frac{1}{2}$  Gramm. Ich fürchtete daher schon damals, manche der Eigenschaften, welche ich von derselben angegeben hatte, nicht genau genug untersucht zu haben, und so mufs ich in der That in diesem Aufsatze manches von dem berichtigen, was ich für richtig hielt, als ich jene Notiz niederschrieb.

Kurze Zeit nach mir berichtete Hr. Dr. Pettenkofer in den Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 52, S. 97, über einen neuen stickstoffhaltigen Körper im Harn, welchen er, nach Verdampfung des mit kohlensaurem Natron gesättigten Harns und Ausziehen des Rückstands mit Weingeist, aus dieser alkoholischen Lösung durch Chlorzink fällen konnte. Er erkannte diesen Niederschlag als eine Verbindung von Chlorzink mit einer eigenthümlichen stickstoffreichen, in reinem Zustande in Wasser löslichen und krystallisirbaren organischen Substanz. Die Eigenschaften dieses Körpers stimmten sehr nahe mit denen überein, welche

ich an dem von mir kurz vorher aufgefundenen angegeben hatte, weshalb ich vermuthete, es möchte in der That derselbe Körper seyn, und die Differenzen in unseren Angaben möchten nur daher rühren, daß ich zu wenig Substanz gehabt hatte, um ihre Eigenschaften mit Sicherheit auffinden zu können.

Etwa um die Zeit, als die eben erwähnte Notiz im Druck begriffen seyn mochte, befand ich mich auf einige Tage in Gießen. Dr. Pettenkofer hatte die Freundlichkeit, mir die von ihm erhaltene neue Substanz zu zeigen, und ich glaubte in ihrem Aeußeren einige Verschiedenheiten von der meinigen zu entdecken, welche mich zu der Meinung führten, wir möchten doch zwei verschiedene Substanzen unter Händen gehabt haben. Demnach glaubte ich nach meiner Rückkunft von jener Reise die wenigen Milligrammen meines Zinksalzes, welche mir von meinen Versuchen übrig geblieben waren, nicht besser anwenden zu können, als wenn ich sie auf einen Gehalt an Chlor untersuchte, was ich bis dahin nicht gethan hatte, weil ich der Meinung war, dieses aus dem Harn vollständig durch Bleioxyd und Alkohol entfernt zu haben. Ich erhielt in der That durch Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu der wässrigen Lösung derselben einen schwachen Niederschlag, der sich in Salpetersäure nicht auflöste. Demnach schien die Ansicht von der Identität beider Stoffe, die ich schon fast angegeben hatte, eine bedeutende Stütze zu erhalten. Allein dieser Versuch konnte nicht entscheidend seyn, da die untersuchte Substanz in zu geringer Menge zu dem Versuche angewendet, und außerdem unrein war, also auch möglicherweise noch Spuren einer Chlorverbindung beigemischt enthalten konnte.

Daher mußte ich, um die Identität beider Stoffe mit Sicherheit nachzuweisen, dazu meine Zuflucht nehmen, sie beide noch einmal genau nach den von Pettenkofer und mir bis dahin angewendeten Methoden darzustellen. Zunächst unterwarf ich eine Quantität von 100 Pfund Harn derselben umständlichen Behandlung, wie ich sie in meiner



früheren Notiz genau beschrieben habe, konnte aber trotz aller Sorgfalt auch nicht eine Spur jener schwerlöslichen Zinkverbindung erhalten. Eben so wenig jedoch gelang es mir, milchsaures Zinkoxyd auf diese Weise zu gewinnen, wodurch von Neuem die Abwesenheit der Milchsäure im Harn bestätigt wird.

Obgleich diese Arbeit mich wohl ein halbes Jahr lang beschäftigt hatte, so glaubte ich dennoch einen neuen Versuch machen zu müssen. Abermals ganz eben so behandelte 100 Pfund Harn gaben mir endlich eine höchst geringe Menge (etwa 0,2 Grm.) der gesuchten Zinkverbindung. Ich krystallisirte dieselbe mehrmals um, bis sie ziemlich weiß geworden war, und untersuchte nun die Lösung der Hälfte derselben auf einen Gehalt an Chlor. Ich erhielt durch salpetersaures Silberoxyd einen starken, weißen, in Salpetersäure unlöslichen, käsigt zusammenballenden Niederschlag, der daher offenbar aus Chlorsilber bestand.

Somit war der Chlorgehalt der von mir für ein Zinkoxydsalz gehaltenen Substanz erwiesen, und nichts war daher wahrscheinlicher, als daß die von Pettenkofer und mir auf ganz verschiedenem Wege im Harn gefundenen Stoffe identisch seyen. Um mich mit Bestimmtheit davon zu überzeugen, stellte ich mir nun Pettenkofer's Chlorzinkverbindung nach seiner Methode dar, um die Eigenschaften beider Stoffe zu vergleichen, so weit es die geringe, mir zu Gebote stehende Menge des einen derselben gestattete. Wo diese nicht ausreichte, verglich ich die Eigenschaften jener mit denen, welche ich in meiner älteren Notiz für die von mir aufgefundene vermeintliche neue Säure angegeben hatte.

Zunächst gab ich an, daß aus dem von mir erhaltenen Zinksalze, wenn es, in Wasser gelöst, einem Strome von Schwefelwasserstoffgas ausgesetzt wurde, alles Zink gefällt werden könne. Auch aus der Lösung der nach Pettenkofer's Methode dargestellten Chlorzinkverbindung kann durch einen Strom dieses Gases so viel Schwefelzink ge-



fällt werden, daß das mit demselben gesättigte Filtrat durch Ammoniak nicht mehr getrübt wird. Allein nach mehreren Stunden schieden sich doch einige Flocken von Schwefelzink ab, die jedoch äußerst unbedeutend waren. Ganz eben so verhielt sich die neuerdings nach meiner Methode dargestellte Chlorzinkverbindung.

Ferner gab ich früher an, daß die durch Schwefelwasserstoff vom Zink befreite Lösung dieser Verbindung sauer reagirte, was mich veranlaßte, die darin enthaltene organische Substanz für eine bestimmt charakterisirte Säure zu halten. Es ist klar, daß die bei der Fällung des Schwefelzinks aus dem Chlorzink sich bildende Salzsäure der Grund dieser sauren Reaction war.

Was nun die Eigenschaften der vom Chlorzink befreiten reinen organischen Substanz betrifft, so fand ich die von mir angegebenen an der nach Pettenkofer's Methode dargestellten vollkommen wieder, nur nicht die saure Reaction, die, wie oben erwähnt, bei meinen früheren Versuchen von Salzsäure herrührte.

Sie ist in der That in Alkohol viel schwerer löslich als in Wasser, so daß man wohl nicht mit Pettenkofer sagen darf, sie sey darin leicht löslich. In Wasser jedoch ist sie, wenn sie noch durch etwas der Extractivstoffe des Harns verunreinigt ist, leicht auflöslich. Im Zustande vollkommener Reinheit löst sie sich jedoch auch darin nicht ganz leicht auf. Aether löst wenig oder nichts davon auf.

In meiner früheren Notiz sagte ich, daß die organische Substanz mit Ammoniak übersättigt, wenn die Lösung zur Trockne verdampft wurde, wieder sauer reagirte. Dieselbe Erscheinung fand ich an der nach Pettenkofer's Methode dargestellten Chlorzinkverbindung bestätigt, sobald, wie in jenem Versuche, das Zink durch Schwefelwasserstoffgas gefällt und die Substanz durch Abdampfen gewonnen war. Die Reaction war jedoch nach dem Trocknen des Lackmuspapiers nur sehr schwach. Ganz gleich verhielt sich die neuerdings von mir nach meiner Methode dargestellte Chlorzinkverbindung.

Dafs der Rückstand, welcher nach dieser Verdampfung zurückblieb, mit Kali übersättigt, Ammoniak entwickeln mußte, ist klar, da nach dem, was ich oben gesagt habe, Salmiak mit derselben gemengt war. Ein Versuch mit der nach Pettenkofer's Methode dargestellten Substanz gab dasselbe Resultat. Ferner sagte ich, dafs dieser Rückstand, den ich für ein Ammoniaksalz hielt, im Wasser schwerer löslich sey, als die reine Substanz selbst. Diefs ist dadurch zu erklären, dafs die von mir für rein gehaltene Substanz noch Salzsäure enthielt, worin sie sich leichter auflöst, als in reinem Wasser. Wurde diese Salzsäure durch Ammoniak gesättigt und die Flüssigkeit verdampft, so war der Rückstand natürlich schwerer in Wasser löslich als vorher, da er nun keine freie Salzsäure mehr enthielt.

Zu den Versuchen, durch welche ich die Einwirkung verschiedener Salze auf diesen neuen thierischen Stoff zu ermitteln suchte, hatte ich die von Zinkoxyd fast vollständig durch Schwefelwasserstoff befreite Lösung der Chlorzinkverbindung zur vollständigen Trocknifs eingedampft. Es war daher ohne Zweifel dadurch der grösste Theil der freien Salzsäure verflüchtigt worden, weshalb ich auch mit salpetersaurem Silberoxyd in dieser Lösung keinen Niederschlag erhielt. Die Opalisierung, welche dadurch veranlaßt wurde, schrieb ich auf Rechnung einer unwesentlichen Verunreinigung mit Spuren von Salzsäure, weil dieselbe bei Zusatz von Salpetersäure nicht verschwand.

Die übrigen Eigenschaften der reinen Substanz, welche in meiner älteren Notiz angegeben sind, fand ich durch Versuche mit dem nach Pettenkofer's Methode dargestellten Körper bestätigt. So gab weder schwefelsaures Kupferoxyd, noch Alaun, noch Chlorbaryum oder Chlornatrium mit oder ohne Zusatz von Ammoniak, noch endlich eine mit Ammoniak möglichst genau neutralisirte Eisenchloridlösung einen Niederschlag. Essigsaures Bleioxyd gab keinen Niederschlag. Wurde die Lösung dieses Stoffs mit schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt und nun Kalihydrat hinzugefügt, so färbte sich die Flüssigkeit schön dunkelblau.

Salpetersaures Silberoxyd verändert die Lösung dieser Substanz nicht, selbst wenn sie nach Zusatz von Ammoniak gekocht wird. Nach längerem Kochen jedoch wird ein wenig Silber reducirt.

Was endlich die Form anbetrifft, in welcher die nach meiner und nach Pettenkofer's Methode dargestellte Chlorzinkverbindung sich abscheidet, so ist dieselbe durchaus gleich. Wenn sie aus der alkoholischen Lösung des Harnextracts sich abscheidet, so bildet sie concentrisch gruppirte prismatische Krystalle. Fällt man aber die reine in Spiritus gelöste Substanz mit einer Lösung von Chlorzink in Alkohol, so erhält man einzelne Krystalle, die entweder mit einer geraden Endfläche begränzt oder zweiflächig zugespitzt sind. Als ich meine frühere Notiz über diese Substanz schrieb, hatte ich nur erstere Form gesehen, weshalb ich der Meinung war, man könne dieselbe durch die Krystallform vom milchsauren Zinkoxyde unterscheiden. Diese neue Beobachtung zeigt dagegen, daß es nicht leicht seyn möchte, sie an ihrer Krystallform allein zu erkennen. Denn das milchsaure Zinkoxyd krystallisirt gleichfalls in Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung.

Aus allem Vorhergehenden leuchtet ein, daß der Stoff, welchen ich im Harn entdeckt habe, mit dem von Pettenkofer nach mir aufgefundenen identisch ist.

Erst nachdem diese Identität nachgewiesen war, durfte ich die von diesem angewendete Darstellungsweise desselben als die bequemere und eine reichlichere Ausbeute liefernde anwenden, um seine Eigenschaften, seine Zusammensetzung und sein Atomgewicht auszumitteln.

Es wurde zu dem Ende eine bedeutende Menge Harn bei gelinder Wärme zur Syrupsconsistenz eingedampft, der Rückstand mit kohlensaurem Natron neutralisirt, und nun mit etwa einem gleichen Volumen starken Alkohol versetzt. Nachdem die Masse eine Nacht gestanden hatte, wurde filtrirt und zu dem Filtrat eine alkoholische Lösung von Chlorzink gesetzt, worauf sich die Chlorzinkverbindung allmählig abschied. Nach acht Tagen wurde der Niederschlag abfil-

trirt, allein in dem Filtrat schieden sich bei längerem Stehen von Neuem Krystalle ab. Erst nach drei Wochen war die Absonderung derselben so vollständig geschehen, daß sich in der filtrirten Flüssigkeit nur Spuren davon absetzten.

Sämmtliche Krystalle wurden nun mit verdünntem Alkohol so lange ausgewaschen, bis in der abfiltrirten Flüssigkeit durch salpetersaures Silberoxyd nur noch eine geringe Opalisirung bewirkt wurde. Die ausgewaschene Masse wurde mit vielem destillirten Wasser gekocht und die Flüssigkeit von dem Ungelösten, welches hauptsächlich aus phosphorsaurem Zinkoxyd bestand, abfiltrirt. Im Filtrat befand sich nun die Chlorzinkverbindung aufgelöst. Ein vorläufiger Versuch, den ich machte, um zu prüfen, ob die von Pettenkofer angegebene Methode brauchbar sey, um mit Leichtigkeit die organische Substanz frei von Chlorzink und in vollkommen reinem Zustande zu erhalten, lehrte mich, daß zwar das Chlorzink recht gut dadurch abgeschieden werden könne; allein es gelang mir nicht, sie von allen färbenden Bestandtheilen zu befreien. Das Reinigen derselben mit Knochenkohle führte eben so wenig zum Ziele, wenn auch ihre Einwirkung nicht zu verkennen war. Allein diese Methode, die Substanz zu entfärben, führt noch den Nachtheil mit sich, daß dabei viel derselben verloren geht. Nach mehrfachen Versuchen bin ich endlich bei folgender einfacheren Methode stehen geblieben.

Die gefärbte Lösung der Chlorzinkverbindung wurde mit etwas Ammoniak versetzt, bis ein Niederschlag entstand, und dann Schwefelammonium hinzugefügt. Der Niederschlag von Schwefelzink, der gelb gefärbt war, wurde abfiltrirt, und das Filtrat vorsichtig so weit abgedampft, daß der Rückstand eine kochende concentrirte Lösung dieser organischen Substanz darstellte, und darauf absoluter Alkohol hinzugefügt. Ein großer Theil derselben scheidet sich, besonders wenn man die Flüssigkeit 24 Stunden recht kalt stehen läßt, in Krystallen aus, während Salniak und ein anderer Theil derselben in Auflösung bleibt. Jene Krystalle sind schon ziemlich, aber noch nicht vollkommen weiß. Ich löste sie deshalb nochmals in möglichst wenig

kochendem Wasser auf, fügte eine hinreichende Menge von Chlorzink in Alkohol und ein gleiches Volumen absoluten Alkohols hinzu. Die alkoholische Lösung, welche neben Salmiak auch noch nicht unbedeutende Mengen von jener organischen Substanz enthielt, wurde gleichfalls mit Chlorzinklösung versetzt und in der Kälte sich selbst überlassen. Beide Niederschläge wurden besonders filtrirt und mit Alkohol ausgewaschen. Ich löste sie nun beide nochmals in kochendem Wasser, fügte wieder Ammoniak und Schwefelammonium hinzu, filtrirte, und dampfte so weit ein, daß durch Zusatz von absolutem Alkohol eine reichliche Fällung eintrat. Nachdem sich der Niederschlag in der Kälte vollständig abgesetzt hatte, wurde er abfiltrirt und durch Umkrystallisation aus der wäßrigen Lösung gereinigt. Auf diese Weise erhielt ich vollkommen weiße Krystalle, deren Form ein rhombisches Prisma mit schiefer Endfläche ist.

Die alkoholische Flüssigkeit, aus der sich diese Krystalle abgesetzt hatten, enthielt noch ziemlich viel derselben in Auflösung. Ich versetzte sie daher mit Chlorzinklösung. Den dadurch entstandenen weißen Niederschlag filtrirte ich ab, und löste ihn nochmals in möglichst wenig kochendem Wasser auf. Die beim Erkalten sich absetzenden vollkommen weißen Krystalle der Chlorzinkverbindung dienten zu den weiter unten angeführten Analysen.

Diese auf solche Weise aus dem Harn hergestellte interessante Substanz ist nichts anderes als das von Chevreul in der Bouillon entdeckte Kreatin, wie dieß im Verfolge dieser Arbeit klar werden wird. Die Vermuthung, daß dem so seyn möchte, veranlaßte mich schon im vergangenen Sommer eine geringe Menge Kreatin, welche mir durch die Güte des Hrn. Dr. Helmholtz in Potsdam zu Gebote stand, mit der von mir aus dem Harn dargestellten Substanz zu vergleichen. Allein mit der geringen Menge desselben, welche ich zu diesem Versuche anwenden konnte, gelang es mir nicht, die charakteristische Fällung mittelst Chlorzink zu erhalten. Ich zweifelte daher an der Richtigkeit meiner Vermuthung, zumal da ich noch Unterschiede in der Löslichkeit beider Stoffe zu bemerken glaubte. Al-

lein das Kreatin, welches ich bis dahin aus dem Harn gewonnen hatte, war noch nicht ganz rein gewesen, und als ich es später von vollkommener Reinheit und blendend weißer Farbe dargestellt hatte, fand ich, daß wenigstens letzterer Unterschied nicht vorhanden war. Denselben beigemengte Extractivstoffe des Harns scheinen seine Löslichkeit zu vergrößern. Diefs veranlaßte mich Chevreul's Kreatin aus dem Fleische darzustellen, um die aus Harn erhaltenen Krystalle mit demselben zu vergleichen, und zunächst namentlich zu untersuchen, ob auch dieses jene schwerlösliche Verbindung mit Chlorzink eingeht.

Zunächst jedoch will ich hier die Resultate meiner Analysen des Kreatins aus dem Harn und seiner Verbindung mit Chlorzink anführen, um die chronologische Reihenfolge bei Beschreibung meiner Untersuchungen nicht zu verlassen.

Die bei 110° C. getrockneten Krystalle des reinen Kreatins gaben im Sauerstoffstrom, jedoch mit der Vorsicht verbrannt, daß stets hinreichend metallisches Kupfer zur Reduction der sich etwa bildenden salpetrigen Säure im Verbrennungsrohr vorhanden war, folgende Resultate:

Aus 0,2217 Grm. derselben erhielt ich 0,296 Grm. Kohlensäure und 0,1363 Grm. Wasser. Diefs entspricht 0,0807 Grm. oder 36,41 Proc. Kohlenstoff und 0,01514 Grm. oder 6,83 Proc. Wasserstoff.

0,251 Grm. derselben Substanz gaben 0,335 Grm. Kohlensäure und 0,1558 Grm. Wasser, entsprechend 0,09136 Grm. oder 36,37 Proc. Kohlenstoff und 0,0173 Grm. oder 6,89 Proc. Wasserstoff.

0,2895 Grm. gaben nach der Methode von Will und Varrentrapp 0,6463 Grm. Platin, was 0,0917 Grm. oder 31,64 Proc. Stickstoff entspricht.

Die Zusammensetzung der bei 110° C. getrockneten Substanz ist also folgende:

	I.	II.	Berechnet.	
Kohlenstoff	36,41	36,37	36,64	8C
Wasserstoff	6,83	6,89	6,87	9H
Stickstoff	31,64	31,64	32,06	3N
Sauerstoff	25,12	25,10	24,43	4O
	100	100	100.	

Die empirische Formel für die bei 110° C. getrocknete Substanz ist also  $C^8H^9N^3O^4$ . Allein diefs ist nicht die Zusammensetzung des krystallisirten Kreatins, denn dieses verliert bedeutend an Gewicht, wenn es jener Temperatur ausgesetzt wird.

0,2675 Grm. der lufttrocknen Substanz verloren, bei 110° C. getrocknet, 0,035 Grm. an Gewicht. Diefs entspricht 13,08 Proc. Wasser.

Offenbar waren die Krystalle, welche zu diesem Versuche dienten, nicht frei von hygroskopischem Wasser. Ich suchte sie daher in einem abgeschlossenen Raume über Schwefelsäure davon zu befreien. Allein sie zerfielen dadurch zum Theil, wurden wenigstens auf der Oberfläche von einem weissen Mehl überzogen, ein Beweis, dafs sie an trockner Luft verwittern.

0,329 dieser zum Theil verwitterten Krystalle verloren bei 110° C. noch 0,0337 Grm. an Gewicht. Diefs entspricht 10,24 Proc. Wasser.

Da zu diesem Versuche Substanz angewendet wurde, welche schon etwas von ihrem Krystallwasser durch das Trocknen über Schwefelsäure verloren hatte, so mufs die wahre Menge etwas gröfser seyn, als ich hier gefunden habe. Der wahre Werth mufs also zwischen 10,24 und 13,08 liegen. Die Rechnung ergiebt für zwei Atome Wasser 12,08 Proc. Die Formel für das krystallisirte Kreatin ist also  $C^8H^9N^3O^4 + 2H$ .

Um nun das Atomgewicht dieses Stoffes zu bestimmen, war es wichtig seine Chlorzinkverbindung einer genauen Untersuchung zu unterwerfen. Diese verliert, bei 120° C. getrocknet, nur Spuren von hygroskopischem Wasser.

0,3857 Grm. der bei 120° C. getrockneten Substanz gaben 0,3725 Grm. Kohlensäure und 0,140 Grm. Wasser. Diefs entspricht 0,1016 Grm. oder 26,34 Proc. Kohlenstoff, und 0,0155 Grm. oder 4,03 Proc. Wasserstoff.

Aus 0,3845 Grm. derselben erhielt ich 0,370 Grm. Kohlensäure und 0,135 Grm. Wasser, d. h. 0,1009 Grm. oder



26,24 Proc. Kohlenstoff, und 0,015 Grm. oder 3,90 Proc. Wasserstoff.

Den Stickstoff in dieser Substanz konnte ich nicht nach der Methode von Will und Varrentrapp bestimmen, da dieselbe sich dabei so aufblähte, daß das Verbrennungsrohr verstopft wurde und sprang. Ich verbrannte daher das Kreatinchlorzink in einem Strome von Kohlensäure, nachdem es mit Kupferoxyd gemengt und hinreichend metallisches Kupfer vorgelegt worden war.

Der so aus 0,4875 Grm. erhaltene, über Quecksilber aufgefangene feuchte Stickstoff betrug, nachdem die Kohlensäure durch kaustisches Kali absorbirt worden war, 94 Kube. bei 3° C. und 0,7457 Millim. Barometerstand. Diefs ist gleich 90,5 Kube. trocknen Stickstoffs bei 0° C. und 0,760 Millim. Barometerstand, oder gleich 0,1147 Grm. oder 23,54 Proc. Stickstoff.

Das Chlor und das Zink in dieser Verbindung bestimmte ich auf folgende Weise. Die getrocknete Substanz wurde in Wasser und etwas Salpetersäure gelöst, und das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd gefällt. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wurde ammoniakalisch gemacht, und das Zink nebst dem überflüssig zugesetzten Silber durch Schwefelammonium gefällt, der ausgewaschene Niederschlag in Salpetersäure gelöst, das Silber mit Salzsäure gefällt, und endlich das Zink aus der abfiltrirten Flüssigkeit auf die bekannte Weise mittelst kohlensauren Natrons niedergeschlagen.

Bei dem weiter unten zuletzt angegebenen Versuche bestimmte ich das Zink durch Zerstören der Substanz mit erhitzter concentrirter Schwefelsäure, Auflösen des rückständigen Zinksalzes mit Hülfe von etwas Salzsäure und Fällen des Zinkoxyds durch kohlensaures Natron.

0,6717 Grm. gaben 0,521 Grm. Chlorsilber und 0,148 Grm. Zinkoxyd. Diefs entspricht 0,1285 Grm. oder 19,13 Proc. Chlor, und 0,1186 Grm. oder 17,66 Proc. Zink.

Aus 0,7575 Grm. erhielt ich 0,589 Grm. Chlorsilber und 0,1685 Grm. Zinkoxyd; woraus sich ein Gehalt von 0,1453 Grm. oder 19,18 Proc. Chlor, und 0,135 Grm. oder 17,82 Proc. Zink ergibt.

0,425 Grm. gaben 0,095 Grm. Zinkoxyd, d. h. 0,0761 Grm. oder 17,91 Proc. Zink.

Die Ergebnisse der Analyse sind folgende:



	I.	II.	III.	Berechnet.
Kohlenstoff	26,34	26,24		26,57 8C
Wasserstoff	4,03	3,90		3,87 7H
Stickstoff	23,54	23,54		23,25 3N
Sauerstoff	9,30	9,32		8,86 2O
Zink	17,66	17,82	17,91	17,85 1Zn
Chlor	19,13	19,18		19,60 1Cl
	100	100		100.

Die Formel für diese Verbindung ist also  $C^8H^7N^3O^2 + ClZn$ . Da die Formel des krystallisirten Kreatins  $C^8H^9N^3O^4 + 2H$  ist, so folgt hieraus, dafs es, wenn es sich mit Chlorzink verbindet, nicht allein die beiden Atome Krystallwasser verliert, sondern noch fernere zwei Atome Wasser abgibt, an deren Stelle ein Atom Chlorzink tritt.

Die Zusammensetzung des hypothetisch wasserfreien Kreatins ist daher folgende:

Proc.	Atomgewicht.
8C = 42,48	= 600
7H = 6,19	= 87,5
3N = 37,17	= 525
2O = 14,16	= 200
100	1412,5.

Das Atomgewicht des Kreatins ergibt sich danach gleich 1412,5.

Das Kreatin aus dem Fleisch suchte ich auf folgende Weise darzustellen: Drei Pfund Rindfleisch wurde in kleine Stücke geschnitten und mit destillirtem Wasser ausgekocht, die klare Flüssigkeit bis auf ein geringes Volumen eingedampft und mit einer hinreichenden Menge Alkohol versetzt, um die dadurch fällbare Substanz abzusondern. Die filtrirte Flüssigkeit wurde bis fast zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit Alkohol ausgekocht. Den abfiltrirten Alkohol liefs ich längere Zeit recht kalt stehen, um die Abscheidung des Kreatins zu befördern. Allein bei einem ersten Versuche sonderten sich keine Krystalle aus. Ich setzte daher zu der alkoholischen Flüssigkeit eine gleichfalls alkoholische Lösung von Chlorzink, worauf sich nach einiger Zeit Kryställchen absetzten, die ganz das Ansehen der Chlorzinkverbindung des Kreatins aus dem Harn hatten. Diese Krystalle löste ich in kochendem Wasser, schied die Lösung von dem Ungelösten durch Filtration und dampfte sie zur Krystallisation ab. Die so erhaltenen Krystalle wusch ich zuerst mit etwas Wasser, dann mit verdünntem Spiritus aus, bis in der Waschflüssigkeit kaum Spuren von Chlor zu entdek-

ken waren. Eine geringe Menge der so erhaltenen Substanz in Wasser und etwas Salpetersäure gelöst, gab dagegen einen reichlichen käsigen Niederschlag von Chlorsilber. Hieraus ging schon mit höchster Wahrscheinlichkeit hervor, daß diese Kryställchen aus der Chlorzinkverbindung desselben Stoffes, welchen ich im Harn gefunden habe, bestehen.

Allein um mit Bestimmtheit nachzuweisen, daß dieser Niederschlag wirklich das von Chevreul entdeckte Kreatin enthalte, mußte ich dieses nach seiner Methode rein darstellen, und nun versuchen, ob es jenen Niederschlag mit Chlorzink giebt.

Bei einem zweiten Versuche, es aus dem Fleisch zu erhalten, sonderten sich in der That ziemlich viel Krystalle des reinen Kreatins aus der alkoholischen Lösung ab. Sie wurden mit Alkohol gewaschen, und durch Umkrystallisiren aus Wasser vollkommen weiß erhalten. Eine concentrirte Lösung derselben in Wasser, zu der etwas Alkohol gesetzt worden war, gab nach einiger Zeit einen reichlichen krystallinischen Niederschlag.

Die Form, welche diese Kryställchen unter dem Mikroskope zeigten, war genau dieselbe, wie ich sie von der reinen Chlorzinkverbindung der von mir und Pettenkofer im Harn gefundenen Substanz beschrieben habe. Die gut ausgewaschenen Krystalle enthielten viel Chlor und Zink. Genug das Kreatin aus dem Fleisch verhielt sich gegen Chlorzink genau wie das aus dem Harn dargestellte. Allein diese Verbindung ist mittelst vollkommen reinen Kreatins, mag es aus dem Fleisch oder dem Harn dargestellt seyn, schwerer zu erhalten, als wenn es noch unrein und mit Extractivstoffen gemengt ist. Denn das reine Kreatin ist in kaltem Wasser nicht eigentlich ganz leicht löslich <sup>1)</sup>, so daß eine Lösung von Kreatin in Wasser, aus der sich bei  $+2^{\circ}$  Krystalle desselben abgeschieden hatten, mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von Chlorzink versetzt, selbst nach mehreren Tagen kein Kreatinchlorzink absetzte. Man erhält diese Verbindung aber immer, wenn man eine concentrirte Lösung von Kreatin in kochendem Wasser mit Chlorzinklösung versetzt. Ist dagegen das Kreatin mit Extractivstoffen verunreinigt, so scheidet es sich weit weniger leicht aus seiner wässrigen Lösung ab, wogegen die Chlorzinkverbindung sich ohne Schwierigkeit daraus fallen läßt, namentlich wenn noch Alkohol der Lösung zugesetzt wird.

1) Nach Chevreul lösen sich in 1000 Theilen Wasser nur 12,04 Theile auf. Journ. f. pract. Chemie, Bd. 6, S. 123.

Im Uebrigen besitzt das Kreatin aus dem Fleisch durch-  
aus alle Eigenschaften des aus dem Harn dargestellten, so  
dafs ich nicht mehr an der Identität beider zweifelte.

Um aber alle noch möglichen Zweifel zu beseitigen, war  
ich eben im Begriff auch die Elementaranalyse des Krea-  
tins aus dem Fleisch anzustellen, als mir die No. 3 der  
diesjährigen *Comptes rendus de l'académie des sciences* in  
die Hände kam. Seite 69 dieses Hefts findet sich ein kur-  
zer Auszug aus einer grösseren im Druck befindlichen Ab-  
handlung von Liebig. Dieser hat das Kreatin aus dem  
Fleische dargestellt und analysirt. Er fand dafür die For-  
mel  $C^4 H^9 N^3 O^1 + 2H$ , dieselbe, welche ich oben für das  
Kreatin aus dem Harn angegeben habe.

Diese Arbeit von Liebig überhebt mich der Mühe auch  
das aus dem Fleisch dargestellte zu analysiren, und giebt  
den Beweis, dafs dieses mit dem aus dem Harn gewonnenen  
nicht allein, wie ich oben gezeigt habe, gleiche Eigenschaf-  
ten, sondern auch gleiche Zusammensetzung hat.

Um nun auch nachzuweisen, dafs die Chlorzinkverbind-  
ung des Kreatins aus dem Fleisch eben so zusammenge-  
setzt ist, wie die des aus dem Harn erhaltenen, habe ich  
die Menge des Chlors und des Zinks bestimmt, welche je-  
nes in dieser Verbindung aufnimmt.

0,467 Grm. derselben, die aus dem nach Chevreul's  
Methode erhaltenen Kreatin dargestellt waren, lieferten 0,363  
Grm. Chlorsilber. Diefs entspricht 0,0895 Grm. oder 19,18  
Proc. Chlor.

Aus 0,780 Grm. der Chlorzinkverbindung, die aus Krea-  
tin dargestellt war, welches ich nach der neuen besseren  
Methode von Liebig gewonnen hatte, wurden 0,174 Grm.  
Zinkoxyd erhalten. Diefs entspricht 0,1394 Grm. oder 17,87  
Proc. Zink.

Diese Zahlen stimmen genau genug mit der Rechnung  
überein, welche 17,85 Proc. Zink und 19,60 Proc. Chlor  
verlangt.

Man war früher zweifelhaft, ob das Kreatin fertig ge-  
bildet im Fleisch enthalten sey, oder erst durch das Koch-  
en desselben erzeugt werde. Aus Liebig's Arbeit geht  
hervor, dafs ersteres der Fall ist, da er es aus demselben  
durch Waschen mit kaltem Wasser auszuziehen vermocht  
hat. Eben so liefert das Vorhandenseyn desselben im Harn  
einen weiteren Beweis dafür.

Man mufs annehmen, dafs das Kreatin im thierischen  
Organismus gebildet wird, weil es im Pflanzenreiche, na-

mentlich in der Nahrung der Pflanzenfresser, nicht aufgefunden ist, Liebig aber es im Fleisch vom Huhn, Pferde, Ochsen, Kalb, vom Hammel, Schwein und vom Hasen nachgewiesen hat, wie auch ich es im Harn von Menschen und Pferden gefunden habe. Wenn daher die Nahrung derselben kein Kreatin enthält, so kann das im Harn und Fleisch enthaltene nur in ihnen selbst erzeugt werden.

Da Liebig das Kreatin nur in solchen Theilen des thierischen Körpers gefunden hat, welche aus Muskelfasern bestehen, also außer in dem gewöhnlichen Muskelfleisch, auch in dem Herzen, da es aber, nach ihm, in der Lunge, der Leber, dem Gehirn, den Nieren nicht enthalten ist, so ist höchst wahrscheinlich, daß es aus der Muskelsubstanz gebildet wird. Ob es aber ein Product derjenigen chemischen Veränderung ist, welche bei der Muskelbewegung stattfindet, diese wichtige Frage bedarf, obgleich es wahrscheinlich ist, noch der directen Bestätigung, welche ich mir vorbehalte. Ist aber das Kreatin wirklich ein Zersetzungsproduct der Muskelsubstanz, und wird es nur in dieser gebildet, so ist es klar, daß das Kreatin, welches sich im Harn der pflanzenfressenden Thiere findet, seinen Ursprung in den Muskeln nimmt, als ein für den Organismus unbrauchbarer Stoff von den Gefäßen resorbirt und durch die Nieren aus dem Blute wieder secernirt wird. Es ist also nicht einer der Stoffe, welche zur Ernährung dienen, sondern es darf nur als ein excrementeller Stoff betrachtet werden. Obgleich es daher in der Fleischbrühe stets enthalten und sogar zuerst gerade darin von Chevreul aufgefunden worden ist, so ist es dennoch in sofern nicht als ein wesentlicher Bestandtheil derselben anzusehen, als es nicht zu ihrer Nahrhaftigkeit beiträgt.

Bei den fleischfressenden Thieren kann das in ihrem Harn enthaltene Kreatin natürlich doppelten Ursprungs seyn. Einerseits nämlich mag es aus dem Fleische, welches von ihnen als Nahrung genossen wird, in ihren Harn übergehen. Ein anderer Theil wird offenbar in ihren Muskeln gebildet, aus ihnen von den Gefäßen aufgenommen, und endlich durch die Nieren secernirt. Ob aber das Kreatin aus der Fleischnahrung dieser Thiere in der That in das Blut derselben unverändert übergehe, so daß es gleichfalls unverändert im Harn wieder abgesondert werden könne, das ist eine bis jetzt noch unerledigte Frage.

*Man muß annehmen, daß das Kreatin im thierischen Organismus gebildet wird, weil es im Pflanzenreich nicht angetroffen wird.*